Brest 1975

Série B
N° d'ordre : 25
N° de série: 21
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11346

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

(MENTION CHIMIE PHYSIQUE)

par

JEAN-JACQUES PERON

" *CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE D'ETHER-ALCOOLS, D'ALCOOLS ET DE PHENOLS AUTOASSOCIES, ENTRE +20 ET -190°C* ".

Soutenue le 12 mai 1975 devant la commission d'examen

Président — Mr P.SAUMAGNE, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.

Examinateurs — Melle M.L. JOSIEN, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie,
Mr C. SANDORFY, professeur à l'Université de Montréal,
Mr J. LASCOMBE, professeur à l'Université de Bordeaux I,
Mr J. LAURANSAN, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

1975

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545814_0028

Série B
N° d'ordre : 25
N° de série: 21
N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A.O. 11346

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

(MENTION CHIMIE PHYSIQUE)

par

JEAN-JACQUES PERON

" CONTRIBUTION A L'ETUDE SPECTROSCOPIQUE D'ETHER-ALCOOLS, D'ALCOOLS ET DE PHENOLS AUTOASSOCIES, ENTRE +20 ET -190°C ".

Soutenue le 12 mai 1975 devant la commission d'examen

Président	Mr P.SAUMAGNE, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale.
Examinateurs	Melle M.L. JOSIEN, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Mr C. SANDORFY, professeur à l'Université de Montréal, Mr J. LASCOMBE, professeur à l'Université de Bordeaux I, Mr J. LAURANSAN, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale.

1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITÉ DE BRETAGNE OCCIDENTALE

PRÉSIDENT : M. QUERRÉ JULIEN

DIRECTEURS DE THÈSE EN SCIENCES POUR L'ANNÉE 1974-1975

---

professeurs :	M. BOCLE Jean	(mathématiques)
	M. JOHANNIN Pierre	(physique)
	M. BELLON Louis	(chimie)
	M. QUERRE Julien	(mathématiques)
	Mme MOREAU Mireille	(biologie)
	M. DIDIER Jean	(géologie)
	M. PERESSE Joseph	(physique)
	M. SAUMAGNE Pierre	(chimie)
	Mme COURTOT Jacqueline	(chimie)
	M. COURTOT Pierre	(chimie)
	M. LE FLOCH Jean	(océanographie)
	M. GUERCHAIS Jacques	(chimie
professeurs sans chaire :	Mme JOHANNIN Andrée	(physique)
	Mme LAHAYE Jacqueline	(biologie)
	M. SERPOLAY Roger	(physique)
	M. BABIN Claude	(géologie)
	M. CHEZE Claude	(physique)
	M. GENIN Robert	(physique)
	M. PEYRAUD Claude	(biologie)
	M. STURTZ Georges	(chimie)
	M. BERTHE Guy	(mathématiques)
	Mme GENIN Janine	(physique)
	M. PENOT Michel	(biologie)
	M. WOLFF Claude	(physique)
	M. PICARD Elie	(physique)
maîtres de conférences :	M. QUIVY Denis	(physique)
	M. LUCAS Albert	(biologie)
	M. RENOUX André	(physique)
	M. BROISE Michel	(mathématiques)
	M. PELHATE Joseph	(biologie)
	M. LAURANSAN Jacques	(chimie)
	M. GRAVELLE Michel	(géologie)
	M. BOUVIER Pierre	(physique)
	M. COUDEVILLE Henri	(physique)
	M. SAVARY Gérard	(physique)
	M. GUGLIELMETTI Robert	(chimie)
	M. BOLLEY Pierre	(mathématiques)
	M. CARVALLO Michel	(mathématiques)
	M. CLERET Jean-Jacques	(biologie)
	M. GLEMAREC Michel	(océanographie)
	M. TOURNEMINE Georges	(mathématiques)
	M. BOURGEOIS Claude	(biologie)

A MA FEMME.

Je me dois d'associer dans les mêmes remerciements, Monsieur P. SAUMAGNE, professeur à l'Université de Bretagne Occidentale et Monsieur C. SANDORFY, professeur à l'Université de Montréal.

En m'accueillant dans son laboratoire, Monsieur le professeur SAUMAGNE m'a permis de m'initier à la spectroscopie infrarouge. Il a toujours dirigé mon travail de recherche avec compétence et bienveillance. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma sincère gratitude pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Une grande partie du travail expérimental de cette thèse a été réalisée dans le laboratoire du professeur SANDORFY lors d'un séjour que j'ai effectué au Canada au titre de la Coopération. Il m'a fait bénéficier de son expérience au cours de nombreuses discussions et a montré l'intérêt qu'il portait à ce travail en m'accueillant à nouveau à deux reprises dans son laboratoire. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mademoiselle M.L. JOSIEN, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, et à Monsieur J. LASCOMBE, professeur à l'Université de Bordeaux I, qui m'ont fait l'honneur de juger cette thèse et de participer au jury.

Je remercie Monsieur J. LAURANSAN, maître de conférences à l'Université de Bretagne Occidentale, pour l'attention qu'il a portée à ce travail et pour les encouragements qu'il m'a prodigués.

J'ai bénéficié au cours de ce travail de la collaboration et des critiques judicieuses de C. BOURDERON, A. BURNEAU, C. et J.P. PERCHARD. Je suis heureux de les remercier en toute amitié.

Je ne saurais oublier tous ceux auprès de qui j'ai trouvé, à un moment ou un autre, aide ou sympathie et en particulier Mesdames J. BELLOC et M.C. BERNARD et Messieurs B. ANTOINE et P. DORVAL.

Enfin, je remercie chaleureusement ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de ce mémoire : Mesdames L'HELGOUARC'H et PAPE, Messieurs FLOC'H, MARC, CASTEL et COPPILLET.

S O M M A I R E

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - CARACTERISTIQUES SPECTRALES DE LA LIAISON HYDROGENE DANS LES REGIONS DE VALENCE ν_{01}(OH) et ν_{02}(OH) 3

I.1. L'oscillateur anharmonique 6
I.2. Complexes donneur-accepteur de proton 7
I.3. Autoassociation 9
I.4. Liaisons hydrogène intramoléculaires..... 10
I.5. Conclusions 11

CHAPITRE II - AUTOASSOCIATION DU PHENOL, DU PARA-CHLOROPHENOL ET DES ORTHO-HALOGENOPHENOLS A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE 15

II.1. Spectres du phénols, du para-chlorophénol et des ortho-halogénophénols dans la région de valence ν_{01}(OH) 17

II.1.a. Spectres des ortho-halogénophénols 17
II.1.b. Spectres du phénol et du para-chlorophénol 20
II.1.c. Influence de la concentration 21
II.1.d. Dilution isotopique 22
II.1.e. Position des maximums 24

II.2. Spectres du phénol, du para-chlorophénol et des ortho-halogénophénols dans la région de la vibration de valence ν_{02}(OH) 25

II.2.a. Spectres du phénol et du para-chlorophénol 25
II.2.b. Spectres des ortho-halogénophénols 27

II.3. Discussion 30

II.3.a. Présence de deux multimères 30
II.3.b. Effet tunnel 30

II.3.c. Résonance de Fermi 30
II.3.d. Combinaison de νOH avec des vibrations intermoléculaires du pont d'hydrogène 31
II.3.e. Structure des multimères 32

CHAPITRE III - AUTOASSOCIATION DU DIISOPROPYL-2,6 PHENOL ET DU DIMETHYL-2,6 PHENOL JUSQU'A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE 37

III.1. Etude du diisopropyl-2,6 phénol dans la région de la vibration de valence ν_{01}(OH).. 40

III.1.a. Résultats expérimentaux 40
III.1.b. Discussion 41

III.2. Première harmonique de la vibration de valence OH du diisopropyl-2,6 phénol 45

III.3. Etude du diméthyl-2,6 phénol 46

III.3.a. Interprétation des spectres à -190°C 46
III.3.b. Mise en évidence d'oligomères 46

CHAPITRE IV. - SPECTRES DES ALCOOLS EN SOLUTION A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE 51

IV.1. Cas du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 et du triméthyl-2,3,4 pentanol-3 54

IV.1.a. Résultats expérimentaux 54
IV.1.b. Discussion 56

IV.2. Cas du méthanol 58

IV.2.a. Résultats expérimentaux 58
IV.2.b. Discussion 60

IV.3. Cas du cyclopentanol et de l'hydroxyméthyl-cyclohexane 61

IV.4. Discussion générale 62

IV.4.a. Couplage entre vibrateurs OH 63
IV.4.b. Transition simultanée 64
IV.4.c. Comparaison 65

CHAPITRE V - ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION D'ETHER-ALCOOLS 69

V.1. Ether-alcools cycliques 72

V.1.a. Hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne 72
V.1.b. Hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne 74
V.1.c. Hydroxy-3 tétrahydrofuranne 76

V.2. Ether-alcools linéaires 79

V.2.a. Méthoxy-2 éthanol 79
V.2.b. Méthoxy-3 butanol-1 82
V.2.c. Méthoxy-4 butanol-1 et méthoxy-5 pentanol-1... 84

V.3. Discussion 87

V.3.a. Mise en évidence de deux multimères 87
V.3.b. Nature du second multimère 88

CHAPITRE VI - DISCUSSION GENERALE SUR L'AUTOASSOCIATION DES ETHER-ALCOOLS, DES ALCOOLS ET DES PHENOLS 93

VI.1. Autoassociation des éther-alcools 95

VI.2. Structure des multimères d'alcools et de phénols 97

VI.2.a. Existence de multimères cycliques 97
VI.2.b. Taille des multimères cycliques 101
VI.2.c. Conclusion 108

CHAPITRE VII - RETOUR SUR L'ANHARMONICITE 109

CONCLUSION 113

CONDITIONS EXPERIMENTALES 115

BIBLIOGRAPHIE 117

INTRODUCTION

De nombreuses substances naturelles renferment des molécules qui comportent à la fois un ou plusieurs groupes hydroxyles et une fonction éther-oxyde ; les éther-alcools avec un seul groupe hydroxyle constituent le modèle le plus simple que l'on puisse trouver. Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier, à l'aide de la spectroscopie infrarouge, l'autoassociation par liaison hydrogène de quelques-uns de ces éther-alcools. L'existence de pont d'hydrogène intramoléculaire dans ces composés a déjà été mise en évidence, mais, à notre connaissance, aucune information n'a été publiée sur leur mode d'autoassociation.

L'autoassociation des éther-alcools peut se produire, a priori, soit entre l'hydroxyle d'une molécule et la fonction éther-oxyde d'une autre, soit entre les fonctions alcools de molécules différentes. Il est donc nécessaire de bien connaître le comportement spectroscopique des groupes hydroxyles autoassociés, avant d'aborder l'étude des éther-alcools.

Nous examinerons simultanément les régions d'absorption de la vibration d'élongation du groupement hydroxyle, pour la transition fondamentale et la première harmonique. Lorsque les groupes hydroxyles sont associés, les massifs d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation sont généralement larges. Aussi est-il intéressant de travailler à température aussi basse que possible pour diminuer la largeur des bandes et rendre plus nette la structure du massif. Nous utiliserons une technique qui consiste à dissoudre le composé étudié dans des mélanges de solvants halogénés et hydrocarbonés qui restent liquides jusqu'à -150°C environ et forment des verres aux températures plus basses. Cette technique a été développée au laboratoire du Professeur C. SANDORFY de l'Université de Montréal.

Nous rappellerons brièvement dans un premier chapitre les caractéristiques spectrales présentées, dans la région de la première harmonique, par les vibrateurs XH perturbés par liaison hydrogène.

Nous analyserons ensuite dans les chapitres II et III les spectres de divers phénols en solution à basse température. Les résultats obtenus pour ces phénols nous conduiront à approfondir, dans le chapitre IV, l'interprétation des spectres des alcools autoassociés à la température de l'azote liquide, qui avaient déjà été étudiés surtout pour comprendre le rôle de l'anharmonicité des vibrateurs OH dans la liaison hydrogène.

Puis, en tenant compte de ces résultats, nous analyserons, dans le chapitre V, l'évolution des spectres des éther-alcools en fonction d'un abaissement de température et nous proposerons un mode d'autoassociation pour ces composés. Enfin, nous tirerons de l'ensemble de nos résultats expérimentaux des informations sur la structure des solutions d'alcools et de phénols autoassociés : ceci constituera l'essentiel du chapitre VI. Le chapitre VII ne comprendra que quelques remarques sur l'anharmonicité des vibrateurs OH associés.

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES SPECTRALES DE LA LIAISON HYDROGENE DANS LES REGIONS DE VALENCE $\nu_{01}(XH)$ et $\nu_{02}(XH)$

L'établissement d'un pont d'hydrogène X-H...Y entre un donneur de proton X-H et un accepteur Y se traduit par des modifications du spectre infrarouge, en particulier dans les régions des vibrations de valence XH. Dans ce qui suit nous désignerons par $\nu_{01}(XH)$ la vibration de valence fondamentale et par $\nu_{02}(XH)$ la première harmonique correspondante.

Les modifications les plus caractéristiques concernent les fréquences de vibration, la forme et l'intensité des bandes d'absorption correspondantes. Au niveau fondamental, par rapport au vibrateur XH libre, la formation d'un pont d'hydrogène entraîne une diminution du nombre d'ondes de $\nu_{01}(XH)$, un élargissement considérable de la bande d'absorption ainsi qu'une augmentation de l'intensité. De nombreuses études de complexes donneurs-accepteurs permettent d'illustrer ces manifestations de la liaison hydrogène, qui sont à l'heure actuelle bien connues (1,2,3).

Par contre au niveau des transitions harmoniques, les études sont moins nombreuses. Nous allons présenter brièvement les principaux résultats obtenus dans les domaines de l'association donneur-accepteur, de l'autoassociation et dans celui des liaisons hydrogènes intramoléculaires, après avoir rappelé les données théoriques qui ont servi de base aux interprétations proposées.

I.1. L'OSCILLATEUR ANHARMONIQUE

Selon les travaux théoriques (4,5), l'anharmonicité de la surface d'énergie potentielle des systèmes X-H...Y est un facteur important dans les phénomènes liés à la liaison hydrogène : le déplacement $\Delta\nu$ de la bande ν(XH) vers les basses fréquences, l'augmentation d'intensité et la grande largeur de cette bande.

En première approximation, on assimile le vibrateur XH de la molécule R-XH à une molécule diatomique. La forme la plus générale de la fonction d'énergie potentielle est obtenue à l'aide d'un développement en série de Mac-Laurin en fonction de la coordonnée normale de vibration q :

$$V = V_o + \left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_o + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right)_o q^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q^3}\right)_o q^3 + \ldots$$

On fixe arbitrairement $V_o = 0$ à l'équilibre et on sait que $\left(\frac{\partial V}{\partial q}\right)_o = 0$. On note généralement

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2}\right) = k_2 \; ; \; \frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^3 V}{\partial q^3}\right)_o = k_3 ; \text{ etc...}$$

d'où :

$$V = \frac{1}{2} k_2 q^2 + k_3 q^3 + k_4 q^4 + \ldots$$

Un calcul de perturbation du second ordre, employant la fonction d'onde de l'oscillateur harmonique, et utilisant comme hamiltonien perturbateur :

$$H' = k_3 q^3 + k_4 q^4$$

donne l'expression du terme spectral :

$$G_V = \omega_e\left(v + \frac{1}{2}\right) - X\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$$

Cette expression permet d'écrire les relations suivantes entre la fréquence observée ν, la fréquence harmonique ω_e et la constante d'anharmonicité X :

$$\nu_{01} = \omega_e - 2X$$
$$\nu_{02} = 2\omega_e - 6X$$
$$\nu_{03} = 3\omega_e - 12X$$

d'où l'on tire :

$$X = \nu_{01} - \frac{1}{2}\nu_{02} = \frac{1}{2}\nu_{02} - \frac{1}{3}\nu_{03} = \frac{1}{2}\left(\nu_{01} - \frac{1}{3}\nu_{03}\right)$$

triple égalité que l'on note généralement :

$$X = X_{12} = X_{23} = X_{13}$$

La vérification expérimentale de ces égalités justifie le calcul de perturbation du second ordre. Ainsi pour les vibrateurs X-H libres, ces relations sont généralement vérifiées et en particulier par les alcools R-OH pour lesquels X est de l'ordre de 80 cm^{-1}. Mais lorsqu'il y a association ν_{03} n'est pas toujours facilement mesurable.

I.2. COMPLEXES DONNEUR-ACCEPTEUR DE PROTON

Couzi et Huong ont mesuré la première harmonique de la vibration de valence ν(OH) du phénol dissous dans une quarantaine de solvants. Ils remarquent que dans les solvants peu perturbateurs qui donnent des interactions du type "complexe de contact" ou des liaisons hydrogène faibles, l'anharmonicité du vibrateur OH complexé diminue par rapport à l'état libre (6). Le même phénomène a été également observé dans le cas du vibrateur OH de l'acide acétique (7). Dans les solvants accepteurs de protons entraînant de fortes perturbations de fréquence, il y a par contre une augmentation considérable de l'anharmonicité mécanique du vibrateur OH du phénol (6). Ceci a été confirmé récemment par Detoni, Hadzi et Juranzi (8)*.

* *Ces auteurs ont publié des valeurs de ν_{02}(OH) assez différentes de celles de Couzi et Huong.*

Couzi et Huong ont également mesuré les coefficients d'extinction molaire, les largeurs et les intensités intégrées des bandes $\nu_{01}(OH)$ et $\nu_{02}(OH)$ du phénol dans les mêmes solvants : le coefficient d'extinction molaire de la bande $\nu_{02}(OH)$ est nettement plus faible que celui de la fondamentale et cette diminution est d'autant plus importante que l'interaction soluté-solvant est plus forte (6). En utilisant les résultats de Mecke (9,10), ils montrent qu'il en est de même pour la vibration $\nu_{03}(OH)$. Pour $\nu_{01}(OH)$, le coefficient d'extinction molaire oscille autour de 150 $l.mole^{-1}.cm^{-1}$ quelle que soit la nature du solvant (6).

En revanche, l'intensité de la bande fondamentale augmente par formation de liaison hydrogène, ce qui est bien connu, tandis que pour la première harmonique, elle est peu affectée par les actions intermoléculaires. Pour la deuxième harmonique, les résultats de Mecke (9,10) montrent que l'intensité diminue fortement quand la force des interactions augmente (6).

Dans le cas des complexes méthanol-accepteur, Hadzi et coll. observent dans tous les cas une diminution de l'anharmonicité, mais l'alcool fluoré CF_3CH_2OH a un comportement qui se rapproche de celui du phénol (8). Ils observent aussi une bande de combinaison, parfois aussi intense que $\nu_{02}(OH)$, qu'ils attribuent à $\nu_{01}(OH) + \nu(CH_3)$ (8). Cependant, une partie de l'intensité de cette combinaison peut provenir de "transitions vibrationnelles simultanées", lorsque l'accepteur possède également au moins un groupement CH_3. L'existence de telles transitions, qui mettent en jeu simultanément des vibrations du donneur et de l'accepteur, a été prouvée (11,12). Burneau et Corset ont étudié plusieurs mélanges renfermant un donneur RXH et un accepteur R'AB; ils observent non seulement des combinaisons $\nu(XH) + \nu AB$, mais aussi $\nu(XH) + \nu R'$, vers 6500 cm^{-1}, si R' renferme des liaisons CH (11). Ces transitions, dont l'intensité est quelquefois plus grande que celle des harmoniques $\nu_{02}(XH)$, contribuent notablement au spectre des donneurs de protons dans le proche infrarouge (11).

I.3. AUTOASSOCIATION

Les transitions harmoniques dans les molécules autoassociées ont surtout été étudiées par Sandorfy et ses collaborateurs (13) : pour les alcools, l'étude a été menée par Durocher (14), puis par Asselin (15,16,17); nous y avons également été associés avec Bourdéron (18,19). Les spectres de quelques fluoro-alcools ont été enregistrés par Planckaert (20). Les amides, les amines, le pyrrole ont été étudiés par Bernard-Houplain (21,22,23), les thiols et les acides thiolacétique et thiolobenzoïque par Bica de Alencastro (24). L'autoassociation en solution a, la plupart du temps, été suivie jusqu'à la température de l'azote liquide (-190°C).

Ces auteurs ont montré que la formation de liaisons hydrogène ...X-H...X-H...X-H..., n'affecte guère l'anharmonicité de la vibration de valence ν(XH) pour les ponts d'hydrogène les plus faibles (thiols, amines) mais entraîne pour les alcools une augmentation sensible du coefficient d'anharmonicité X_{12}. Dans ce cas la validité de l'approximation du second ordre a été discutée par Asselin (17). Pour interpréter les spectres qu'il obtient, Asselin a également proposé d'admettre l'existence d'une transition vibrationnelle simultanée entre deux vibrateurs OH voisins liés par pont d'hydrogène (16). Notons dès maintenant que nous serons amenés à clarifier la notion de transition simultanée pour les molécules autoassociées.

Comme pour l'association donneur_accepteur, on constate que le coefficient d'extinction molaire des harmoniques ν_{02}(XH) des composés autoassociés diminue fortement, en particulier par rapport à celui des harmoniques des bandes ν_{02}(XH) libres. Cette diminution semble d'autant plus importante que le degré d'autoassociation est grand; ainsi s'il est facile de voir les harmoniques des oligomères, il est plus difficile d'observer celles des polymères. Cette difficulté qui se rencontre dès la première harmonique, est encore plus importante pour les harmoniques supérieures. L'interprétation des spectres devient alors délicate (19,25).

Des calculs ont été effectués par Di Paolo, Bourdéron et Sandorfy pour tenter d'expliquer les variations d'intensité observées (26).

Les dimères cycliques des acides acétique et formique à l'état gazeux ont été observés dans la région de la première harmonique de la vibration de valence OH par Morita et Nagakura (27). X_{12} vaut 130 cm^{-1} pour le dimère de l'acide formique et 170 cm^{-1} pour celui de l'acide acétique, alors qu'il est de 80 cm^{-1} environ pour les monomères.

I.4. LIAISONS HYDROGENE INTRAMOLECULAIRES

Quelques valeurs de coefficients d'anharmonicité de vibrateurs engagés dans des liaisons hydrogène intramoléculaires (chélation) ont été publiées. X_{12} a été trouvé égal à 125 cm^{-1}, 175 cm^{-1}, 190 cm^{-1} pour l'o-oxyacétophénone, l'o-oxybenzaldéhyde et l'o-nitrophénol respectivement (8). Pour l'o-nitro-N-méthylaniline, X_{12} est de 100 cm^{-1} à 22°C et de 95 cm^{-1} à - 190°C, ce qui constitue donc une augmentation par rapport aux valeurs trouvées pour les bandes NH libres de la N-méthylaniline (X_{12} = 77 cm^{-1}) ou de la para-nitro-N-méthylaniline (X_{12} = 73 cm^{-1}) (28).

Dans quelques alcane-diols, Morantz et Waite ont étudié l'influence de la liaison hydrogène intramoléculaire sur l'anharmonicité (29). Pour tous les composés étudiés sauf un, le butane-1,4 diol, l'anharmonicité mécanique ne varie pas par chélation. Pour le butane-1,4 diol, ils constatent une diminution de l'anharmonicité mécanique qui, selon eux, pourrait être due au manque de précision sur l'estimation du nombre d'ondes de la première harmonique (29).

En étudiant l'autoassociation des éthers-alcools, qui sera discutée dans le chapitreV, nous avons mesuré aussi la position des fréquences ν_{O1} et ν_{O2} du vibrateur OH engagé dans une chélation avec l'oxygène de la fonction éther-oxyde (figures I.1., I.2. et I.3.). On note également une

diminution du coefficient d'extinction molaire de la bande chélatée par rapport à celui de la bande libre, qui est d'autant plus importante que l'abaissement de la fréquence OH est grand; pour le méthoxy-5 pentanol-1, cette bande chélatée est trop faible et sans doute trop proche de la bande libre pour pouvoir être observée. Les fréquences des bandes libres et chélatées, les valeurs des coefficients d'anharmonicité, ainsi que les rapports de la densité optique de la bande chélatée à celle de la bande libre sont donnés dans le tableau suivant :

Composé	Hydroxyle libre			Hydroxyle chélaté			Rapport des densités optiques des bandes libres et chélatées.	
	ν_{01}	ν_{02}	X_{12}	ν_{01}	ν_{02}	X_{12}	ν_{01}	ν_{02}
méthoxy-2 éthanol	3635(*)	7100(*)	85(*)	3606	7045	84	3,6(*)	2,5(*)
méthoxy-3 butanol-1	3637	7107	84	3532	6908	78	1,92	0,14
méthoxy-4 butanol-1	3637	7107	84	3452	6770	67	1,47	0,01(*)

- les fréquences et les coefficients d'anharmonicités sont exprimés en cm^{-1};
- pour les conditions expérimentales voir les légendes des figures I.1., I.2. et I.3.
- (*) valeurs approchées.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par Morantz et Waite pour les diols (29).

I.5. CONCLUSIONS

Ainsi, dans tous les cas envisagés jusqu'à présent, l'anharmonicité mécanique varie peu ou diminue pour les liaisons hydrogène les plus faibles, mais peut augmenter sensiblement pour les plus fortes. Le coefficient d'extinction molaire des harmoniques ν_{02} des vibrateurs XH engagé dans une liaison hydrogène diminue fortement, en particulier par rapport à celui des harmoniques ν_{02} des vibrateurs XH libres, et cette diminution est d'autant plus importante que la liaison hydrogène est forte.

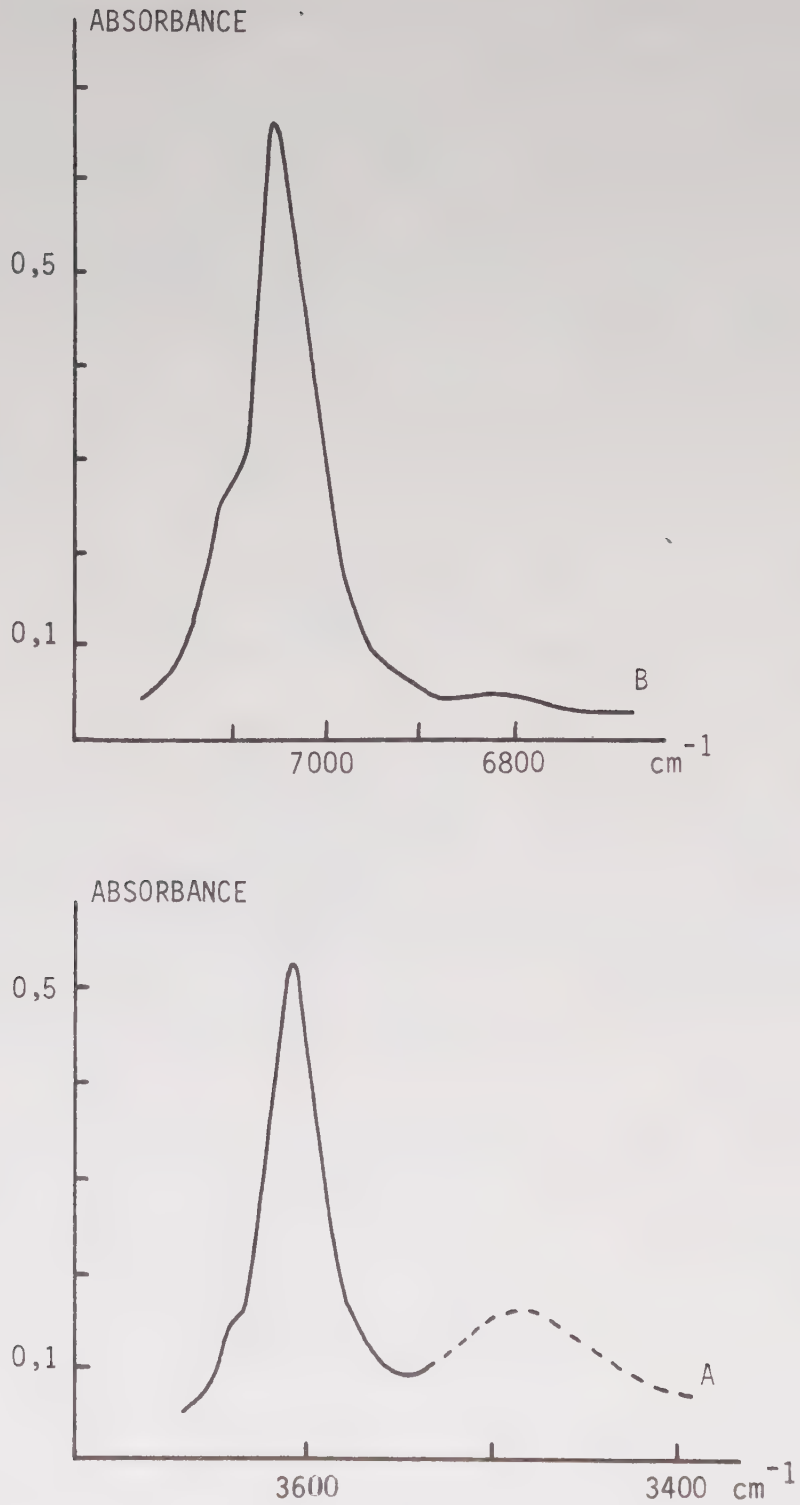


Figure I.1. - Comparaison entre les absorptions $\nu_{O1}(OH)$ et $\nu_{O2}(OH)$ des vibrateurs libres et chélatés pour le méthoxy-2 éthanol, en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C; concentration : 0,101 M.
A - région $\nu_{O1}(OH)$; cellule : 1mm. B - région $\nu_{O2}(OH)$; cellule : 10 cm.

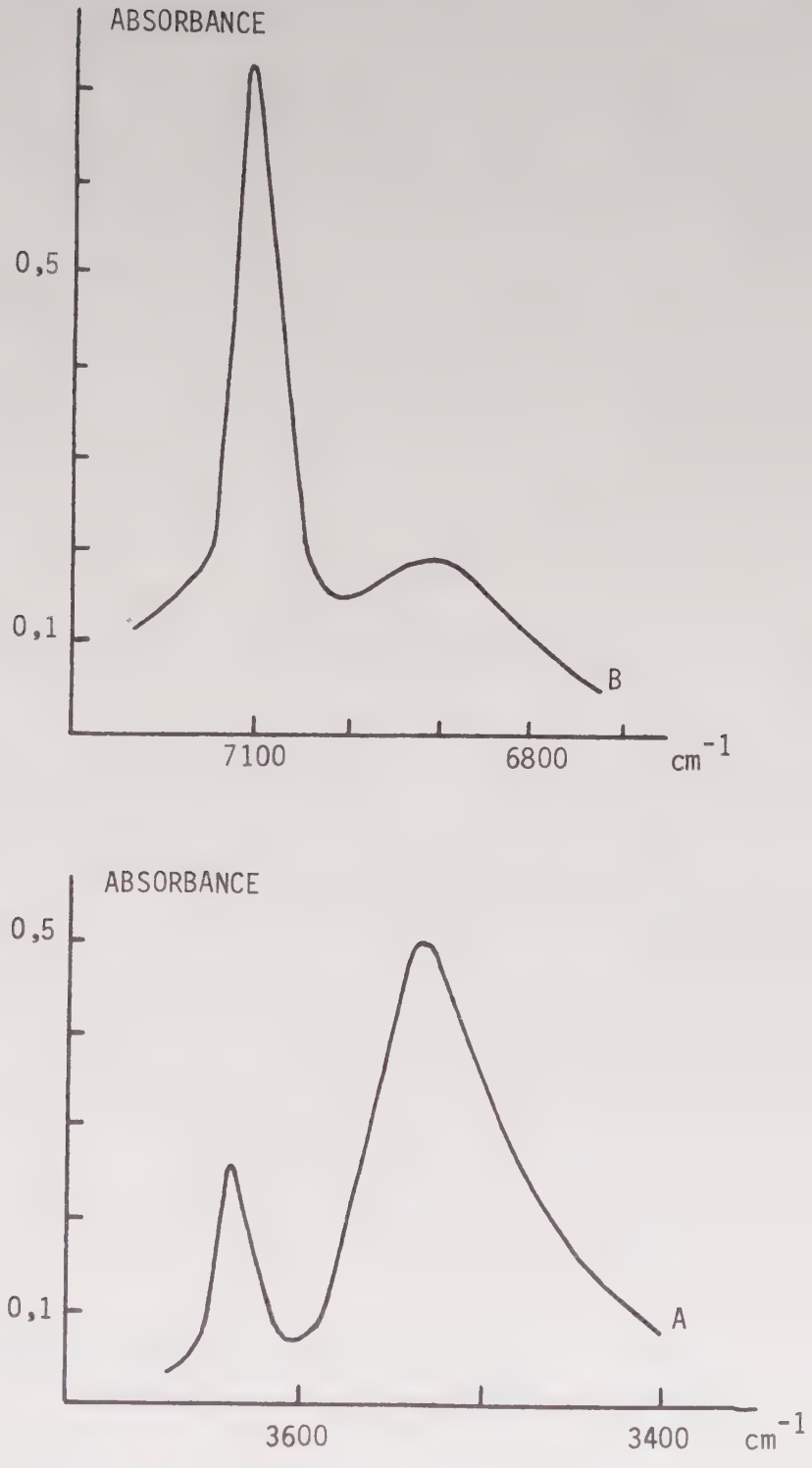


Figure I.2. - Comparaison entre les absorptions $\nu_{O1}(OH)$ et $\nu_{O2}(OH)$ des vibrateurs libres et chélatés pour le méthoxy-3 butanol-1 en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C ; concentration : 0,101M.
A - région $\nu_{O1}(OH)$; cellule : 1mm ; B - région $\nu_{O2}(OH)$; cellule : 10cm.

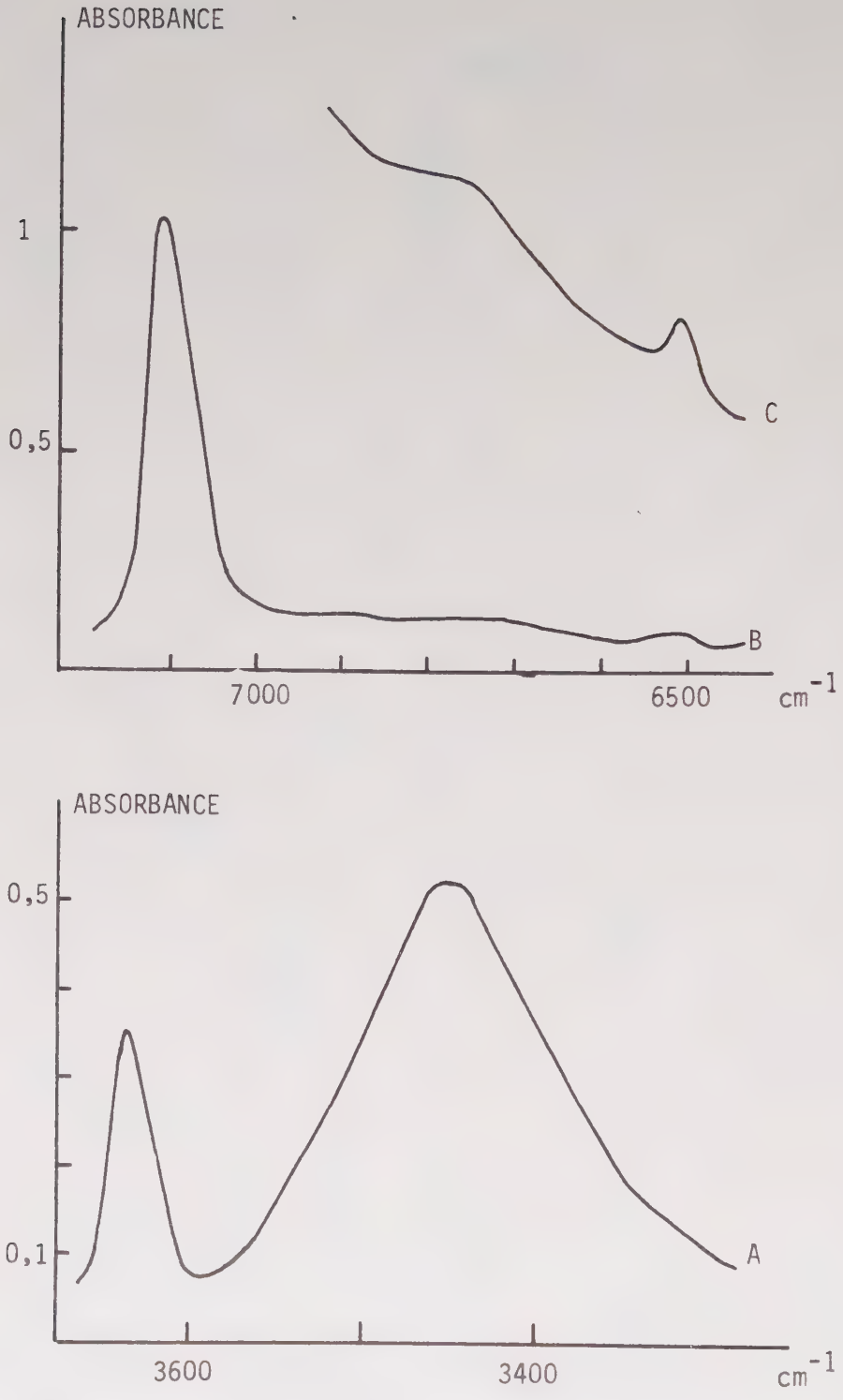


Figure I.3. - Comparaison entre les absorptions $\nu_{O1}(OH)$ et $\nu_{O2}(OH)$ des vibrateurs libres et chélatés pour le méthoxy-4 butanol-1, en solution dans le tétrachlorure de carbone à 20°C; concentration : 0,102M.
A - région $\nu_{O1}(OH)$; cellule : 1 mm. B - région $\nu_{O2}(OH)$; cellule : 10cm.
C - région $\nu_{O2}(OH)$; cellule : 10cm; ordonnée multipliée par 10.

CHAPITRE II

AUTOASSOCIATION DU PHENOL, DU PARA-CHLOROPHENOL ET DES ORTHO-HALOGENOPHENOLS A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

Nous étudierons dans ce chapitre les phénols C_6H_5OH et C_6D_5OH, le para-chlorophénol et les ortho-fluoro-, ortho-bromo- et orthochloro-phénols.

Dans chaque cas, nous nous sommes efforcés de suivre l'évolution des spectres en fonction de l'abaissement progressif et régulier de la température. Nous avons dissous les composés dans deux mélanges de solvants qui restent liquides jusqu'à -150°C environ et qui forment des verres aux températures plus basses : l'un est un mélange 1/1 de fréon 11 (CCl_3F) et de fréon 114B$_2$ ($C_2F_4Br_2$), l'autre un mélange 1/1 de fréon 11 et de méthylcyclohexane. Cependant, la solubilité faible de certains composés à basse température, joint à la transparence réduite des solvants, nous a empêché de réaliser toutes les expériences souhaitables, sauf pour l'ortho-chlorophénol. Nos résultats expérimentaux sont néanmoins cohérents.

A notre connaissance les spectres de ces phénols en solution à des températures aussi basses que celle de l'azote liquide n'ont jamais été publiés. Nous présenterons donc d'abord l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

Puis, dans une deuxième partie, nous exposerons les différentes hypothèses qu'on peut envisager pour interpréter nos expériences.

II.1. SPECTRES DU PHENOL, DU PARA-CHLOROPHENOL ET DES ORTHO-HALOGENOPHENOLS DANS LA REGION DE LA VIBRATION DE VALENCE $\nu_{01}(OH)$

II.1.a. Spectre des ortho-halogénophénols

La figure II.1 reproduit les spectres de l'o-chlorophénol dissous à la concentration 0,137 M dans le mélange de fréons à différentes températures. On note tout d'abord la disparition progressive de la bande ν_{OH} chélatée avec l'abaissement de température. Simultanément apparaît le massif ν_{OH} associé. A -80°C, on repère un premier maximum vers 3440 cm^{-1}, qui subsiste à -100°C à côté d'un maximum plus important centré vers 3335 cm^{-1}. Celui-ci se déplace légèrement jusqu'à 3320 cm^{-1} à -190°C et son intensité est exaltée. Dès -120°C, on remarque du côté des basses fréquences la présence d'un épaulement qui donne, à -190°C, un second maximum net à 3240 cm^{-1}.

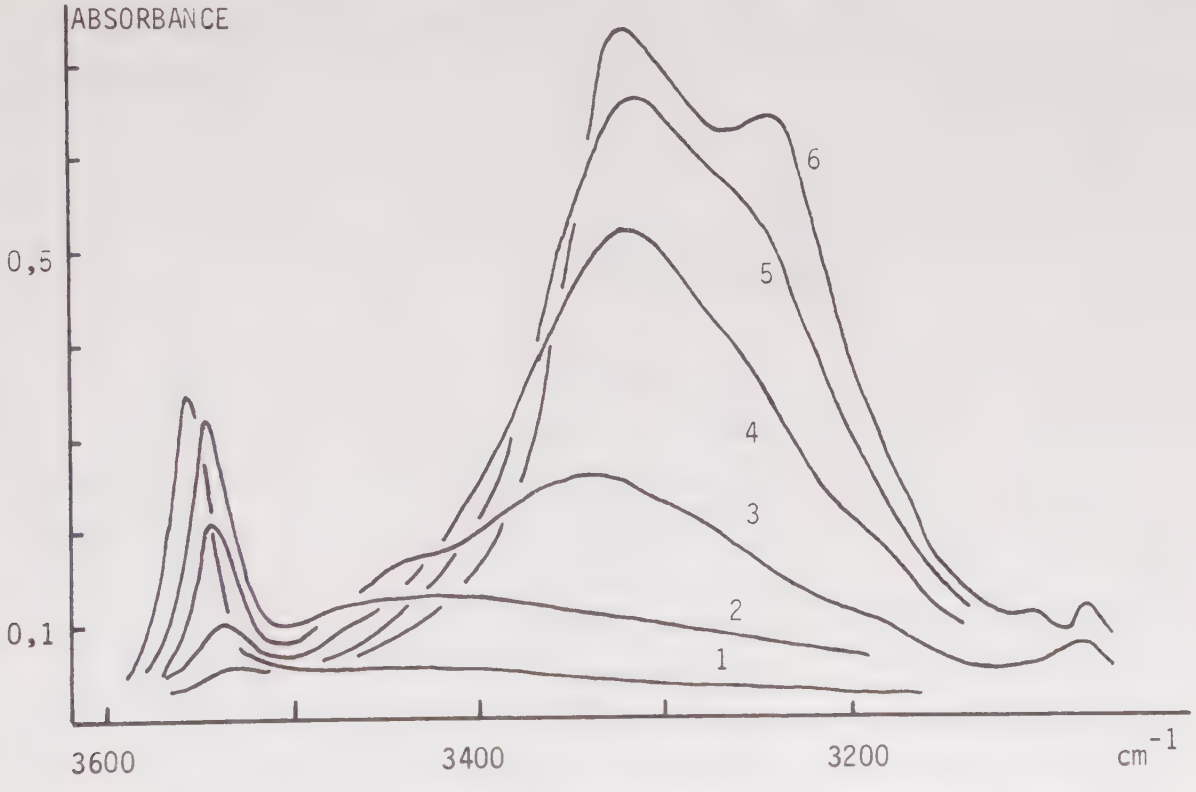


FIGURE II.1 *Spectres de l'ortho-chlorophénol en solution dans le mélange de fréons ; concentration : 0,137 M ; cellule : 0,15 mm.*
Température en °C : +20 (1) ; -80 (2) ; -100 (3) ; -120 (4); -140 (5) ; -190 (6).

Comme le montre la figure II.2 l'o-bromophénol a un comportement semblable, mais à -190°C, les deux maximums, à 3325 et vers 3260 cm^{-1}, sont moins bien résolus.

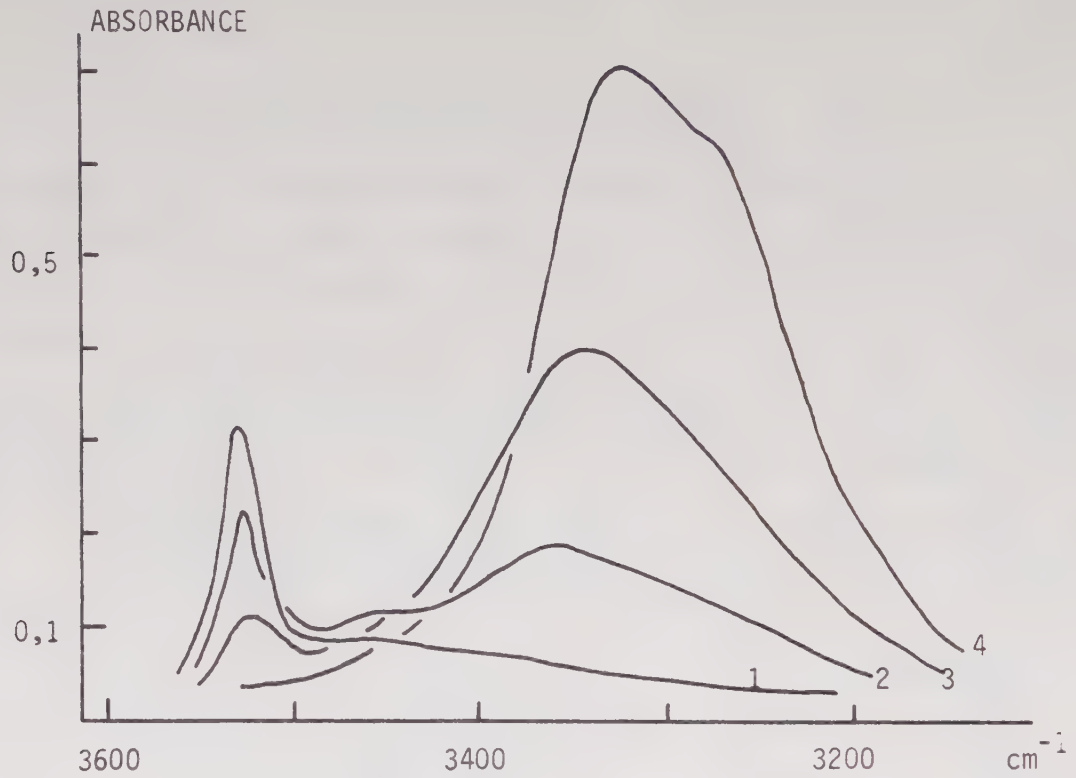


FIGURE II.2 *Spectres de l'ortho-bromophénol en solution dans le mélange de fréons ; concentration : 0,125 M ; cellule : 0,15 mm. Température en °C : -80 (1) ; -100 (2) ; -120 (3) ; -190 (4).*

On a enregistré le spectre de l'o-fluorophénol toujours à la même concentration dans le même mélange de solvants. (Figure II.3). Jusqu'à -60°C, le comportement du soluté est analogue à celui des deux phénols précédents avec l'apparition d'abord d'une première bande à 3450 cm^{-1}, puis d'un massif associé centré vers 3400 cm^{-1}. A -65°C, on note une discontinuité brutale dans l'évolution des spectres, qui se traduit par l'apparition de deux nouveaux maximums à 3260 et 3185 cm^{-1}. A -140°C, ces maximums subsistent seuls et sont situés à 3245 et 3155 cm^{-1}. A plus basse température, les absorptions disparaissent et l'on observe visuellement la présence d'un précipité dans la cuve de mesure.

Afin d'éliminer ce problème de précipitation, nous avons étudié dans les mêmes conditions une solution plus diluée, 0,027 M. Comme on peut le voir sur la figure II.4, le comportement spectroscopique de cette nouvelle solution d'o-fluorophénol est alors semblable à celui des deux o.halogénophénols précédents.

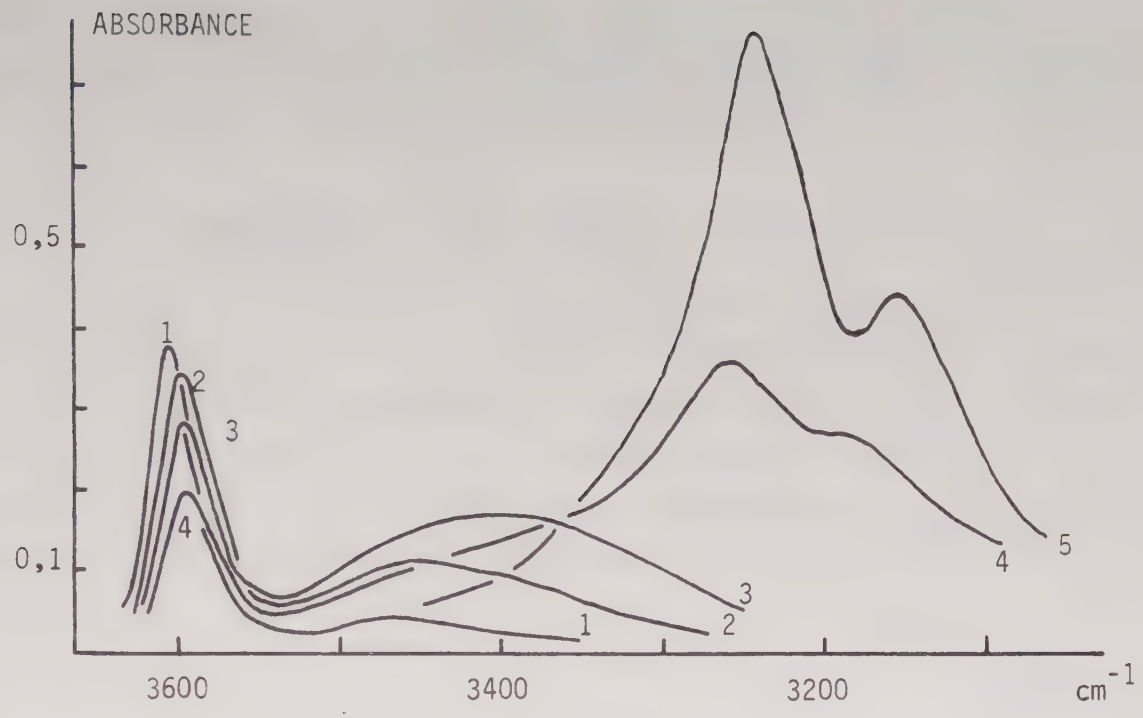


FIGURE II.3 *Spectres de l'ortho-fluorophénol en solution dans le mélange de fréons; concentration: 0,137M; cellule: 0,15mm. Température en °C : +20(1); -40(2); -60(3); -65(4) et -140 (5).*

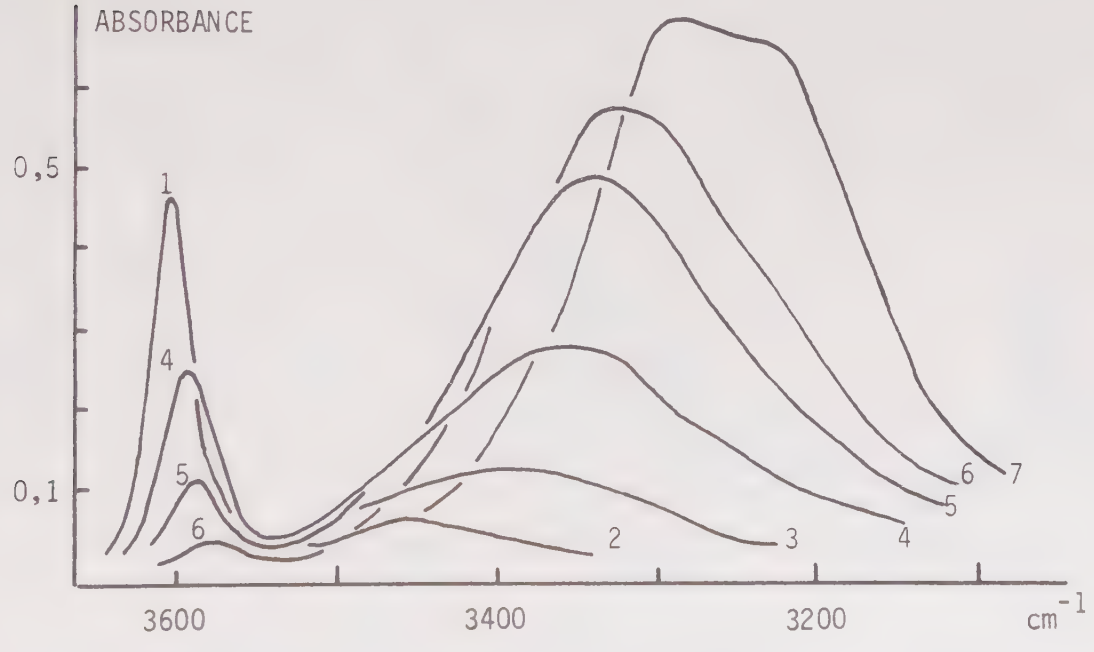


FIGURE II.4 *Spectres de l'ortho-fluoruphénol en solution dans le mélange de fréons; concentration: 0,027M, cellule: 0,9mm Température en °C: +20(1); -60(2); -80(3); -100(4);-120(5); -140(6) et -130(7).*

Nous n'avons pas réussi à étudier l'ortho-iodophénol car, dans les conditions expérimentales particulières de notre étude, nous avons toujours observé la précipitation déjà signalée plus haut.

II.1.b. Spectres du phénol et du para-chlorophénol

Les courbes d'absorption d'une solution 0,029 M de phénol dans le mélange de fréons sont présentées sur la figure II.5. La disparition de la bande νOH libre est très rapide avec l'abaissement de température et on observe une évolution du massif νOH associé tout à fait semblable à celle relevée pour les o.halogénophénols : mais ici, à -190°C, c'est la composante à plus basse fréquence, 3190 cm^{-1} qui est la plus intense.

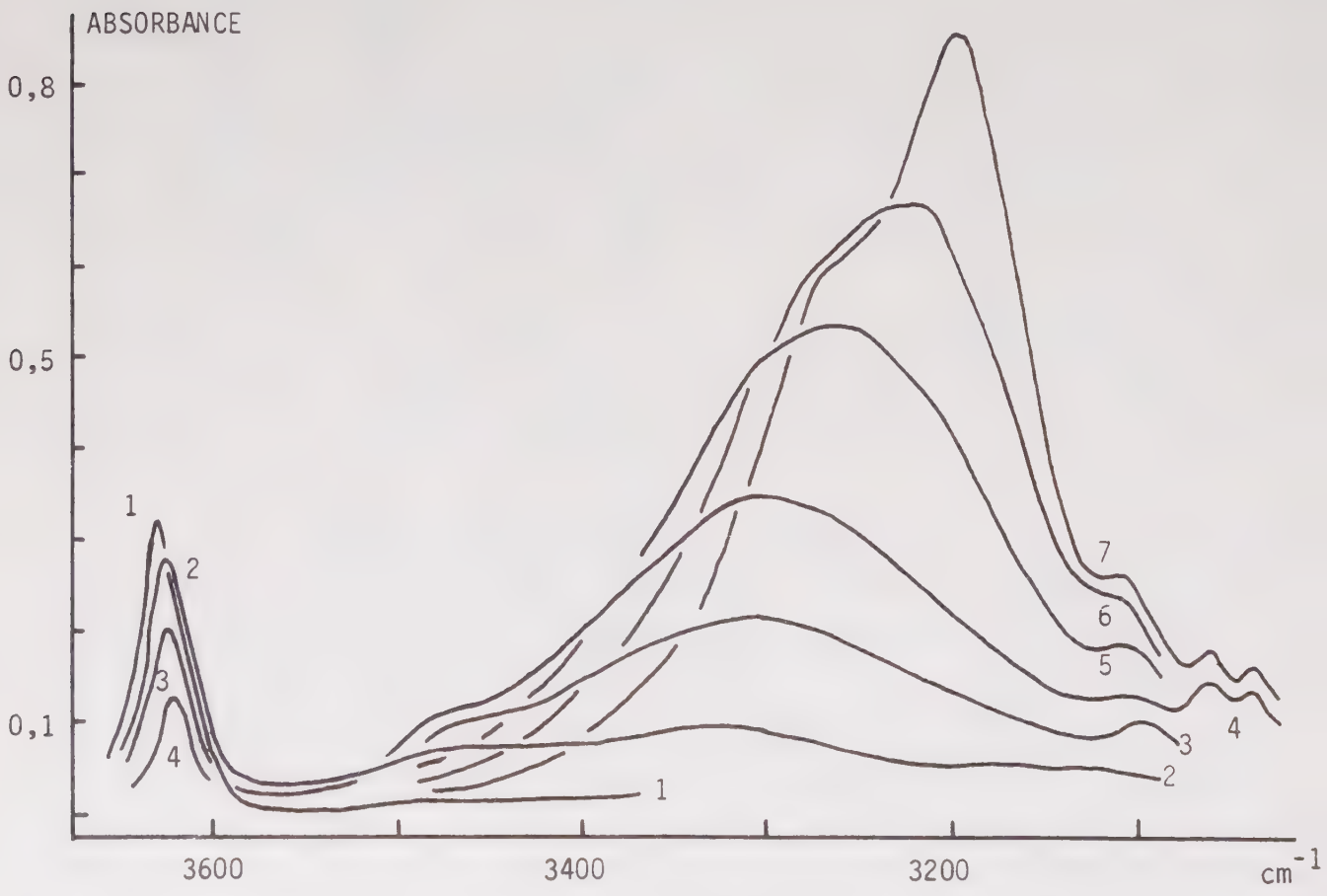


FIGURE II.5 *Spectres du phénol en solution dans le mélange de fréons ; concentration 0,029 M ; cellule 0,9 mm. Température en °C : +20 (1) ; -20 (2) ; -40 (3) ; -60 (4) ; -120 (5) ; -140 (6) et -190 (7).*

A -190°C, les spectres du para-chlorophénol et du phénol C_6D_5OH sont quasiment identiques à celui du phénol C_6H_5OH. (figure II.6).

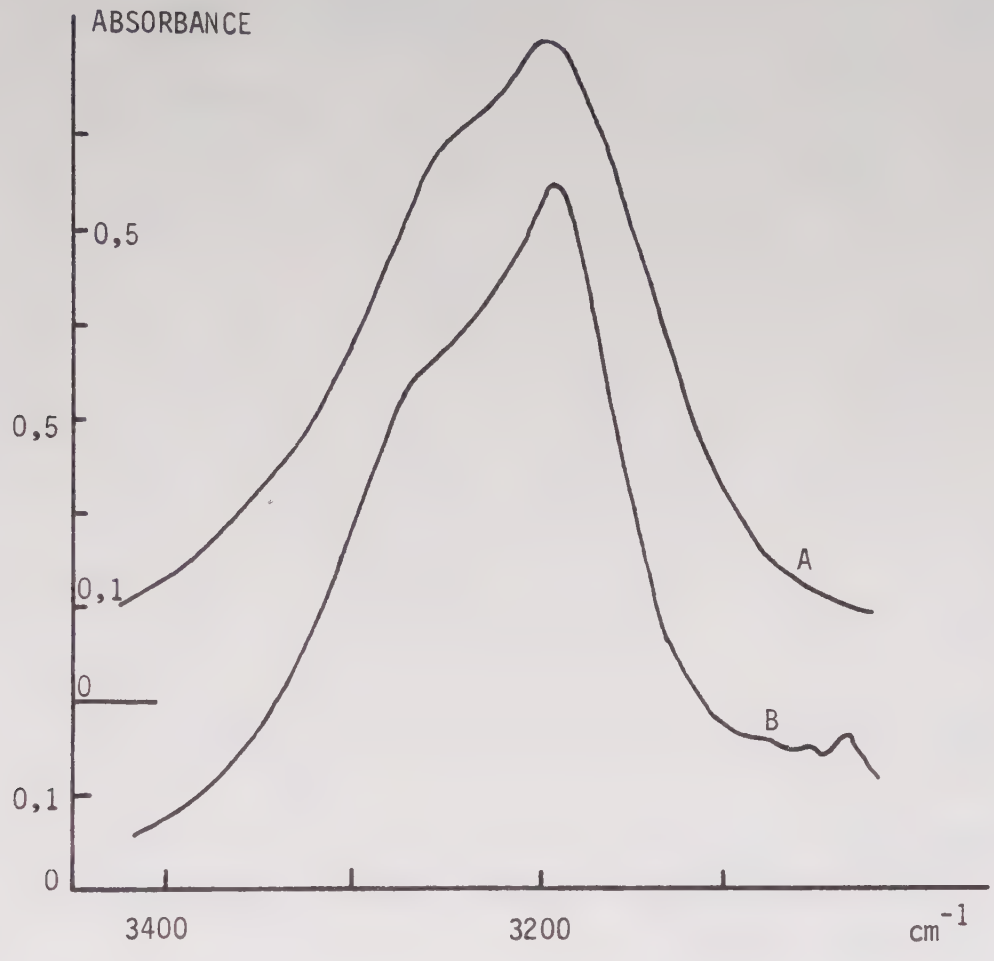


FIGURE II.6 *A. Spectre du phénol C_6D_5OH*
B. Spectre du para-chlorophénol
Solvant : fréon 11/fréon 114B$_2$ (mélange 1/1)
Cellule : 0,15 mm ; concentrations : 0,026 M (A) et 0,024 M (B) ; température : -190°C.

II.1.c. Influence du milieu et de la concentration

Un effet de milieu a été effectué en remplaçant le mélange de fréons par le mélange de fréon 11 et de méthylcyclohexane. Ce mélange est moins transparent que le mélange précédent, si bien que nous n'avons pu enregistrer que les spectres de l'ortho-bromophénol et de l'ortho-chlorophénol,

suffisamment solubles. Comme le montre la figure II.7., ce nouveau solvant n'a pas d'effet notable sur le massif νOH associé. Pour l'ortho-chlorophénol, l'un des maximums est cependant déplacé de 3240 à 3260 cm^{-1}.

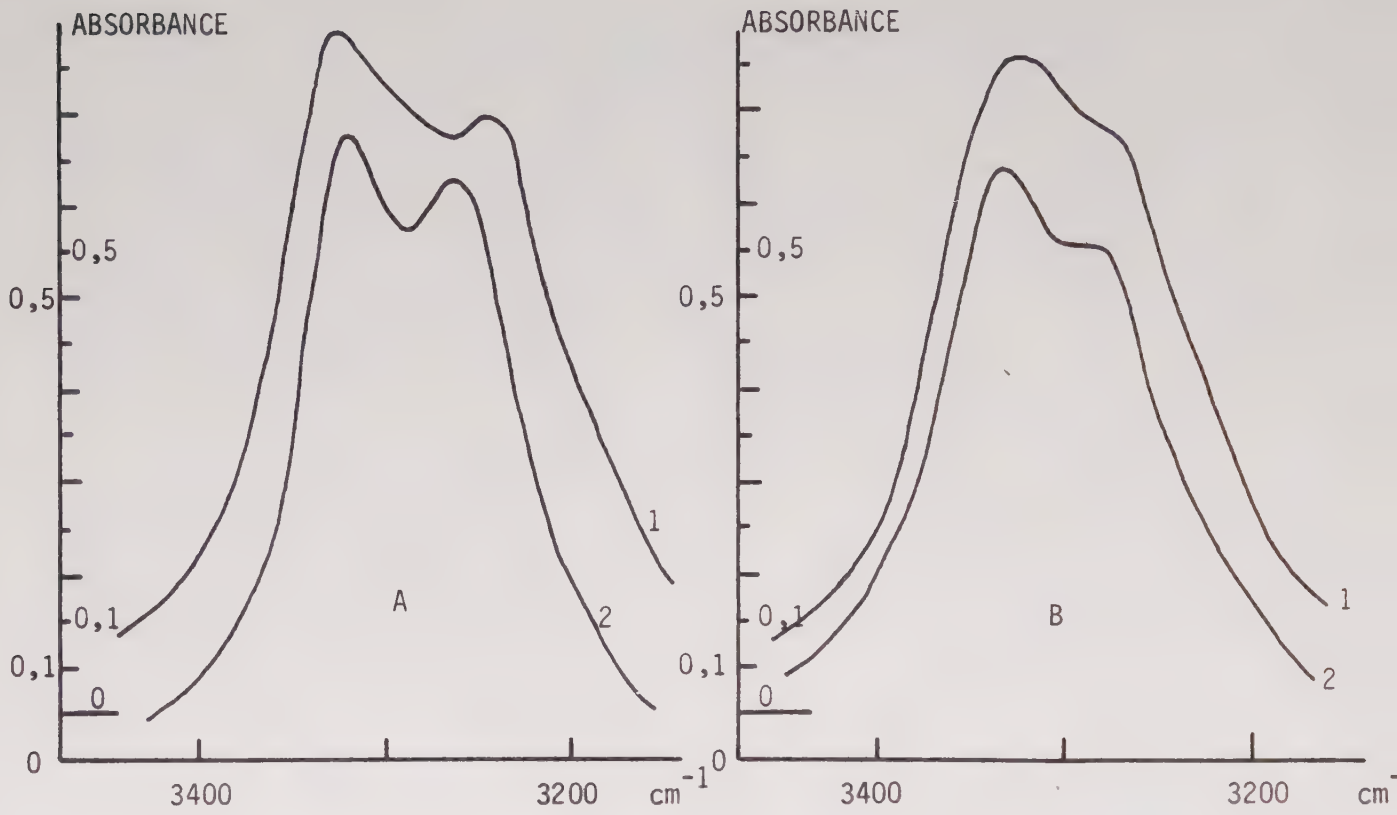


FIGURE II.7 *Comparaison des spectres obtenus dans les mélanges 1/1 de fréon 11/fréon 114B$_2$ (1) et de fréon 11/méthylcyclohexane (2), à la température de -190°C.*

A : ortho-chlorophénol ; concentrations : 0,137 M (1) et 0,134 M (2)

B : ortho-bromophénol ; concentrations : 0,125 M (1) et 0,134 M (2)

Cellule : 0,15 mm.

Toujours pour des raisons de solubilité, seuls ces deux mêmes phénols ont été soumis à un effet de concentration. L'exemple de l'ortho-chlorophénol, en solution dans le mélange de fréons, montre qu'il n'y a pas de changement dans le spectre lorsqu'on utilise une solution moins concentrée (figure II.8A)

II.1.d Dilution isotopique

Comme nous le verrons dans la discussion, il est intéressant d'isoler les vibrateurs OH autoassociés dans les édifices de vibrateurs OD. Ceci a été réalisé pour l'ortho-chlorophénol à la température de -190°C, pour laquelle le spectre présente deux maximums bien résolus à 3240 et à 3320 cm^{-1}.

Lorsqu'on utilise un mélange contenant 7 % de ortho-chlorophénol OH et 93 % de ortho-chlorophénol OD (pourcentage établi par rapport aux concentrations), on n'observe plus qu'un seul maximum à 3277 cm^{-1}. (Figure II.8.B). Notons cependant que la largeur de la bande demeure importante. Le phénol est trop peu soluble pour se prêter à ce genre d'expérience.

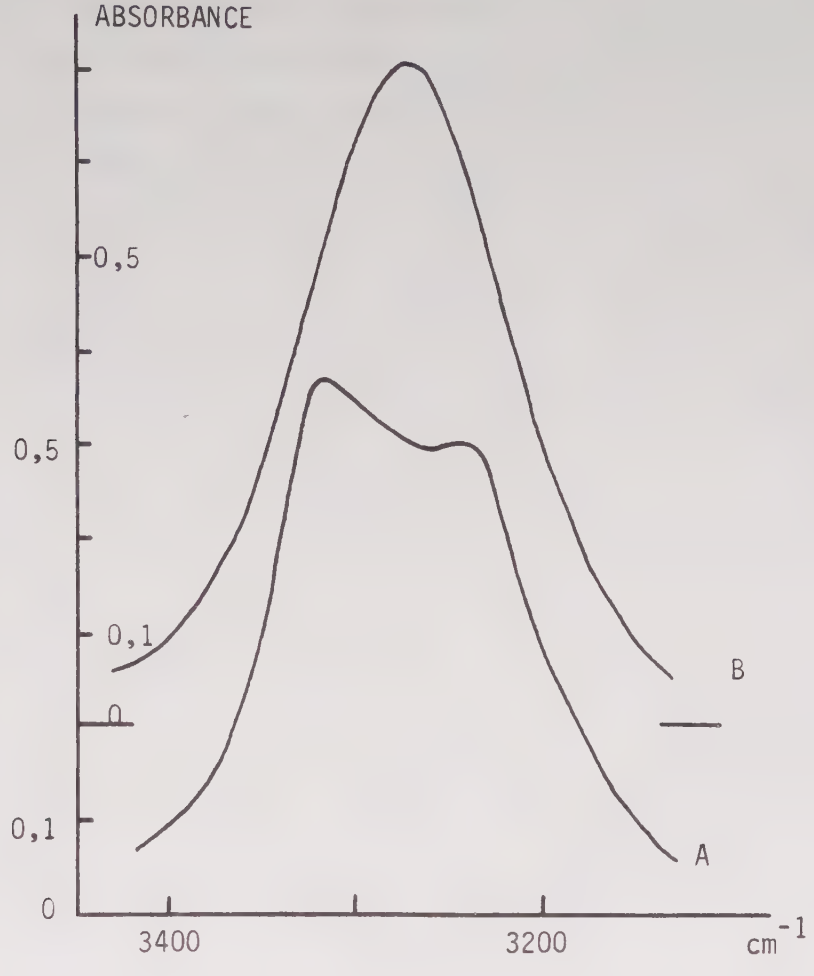


FIGURE II.8 A *Spectre de l'ortho-chlorophénol en solution dans le mélange de fréons ; concentration : 0,0215 M ; cellule 0,9 mm ; température : -190°C.*

B *Spectre de l'ortho-chlorophénol en dilution isotopique, en solution dans le mélange de fréons ; concentration totale : 0,10 M dont 7 % de OH ; cellule 1,55 mm ; température : -190°C.*

II.1.e Position des maximums

Les deux composantes du massif OH associé ne sont bien séparées que dans le cas de l'orthochlorophénol. Pour les autres phénols on observe un maximum principal accompagné d'une épaule ; nous avons alors procédé à une décomposition graphique sommaire à l'aide de courbes de Gauss en adoptant pour fréquence maximum de l'une des bandes la fréquence du maximum principal observé, pour valeur approchée de ε_{max} correspondant une valeur peu différente de celle du maximum principal, et pour largeur de bande le double de la demi-largeur à mi-hauteur prise du côté opposé à l'épaulement. On obtient ainsi 3192 et 3275 cm^{-1} pour le phénol, 3242 et 3325 cm^{-1} pour l'ortho-bromophénol et 3192 et 3285 pour l'ortho-fluorophénol. C'est pour ce dernier que le résultat est le plus contestable, car les deux composantes sont apparemment d'intensités voisines ; En adoptant 3300 cm^{-1} pour maximum principal, on obtient un résultat plus vraisemblable, le second maximum est alors à 3205 cm^{-1}. Notons que ces décompositions graphiques ne sont que des approximations, mais ce sont les valeurs des fréquences ainsi obtenues, que nous utiliserons dans la discussion.

II.2. SPECTRES DU PHENOL, DU PARA-CHLOROPHENOL ET DES ORTHO-HALOGENOPHENOLS DANS LA REGION DE LA VIBRATION DE VALENCE ν_{02}(OH)

II.2.a. Spectres du phénol et du para-chlorophénol

Pour une solution de phénol 0,029 M dans le mélange de fréons, à la température ordinaire, on observe la bande ν_{02}(OH) libre fine à 7075 cm^{-1} et une absorption aussi forte vers 6000 cm^{-1} due aux vibrations νCH (Figure II.9.).La bande ν_{02}(OH) libre disparaît par abaissement de température, tandis qu'apparaît un massif OH associé vers 6300 cm^{-1}, sur le flanc de l'absorption CH qui subsiste. A -140°C, ce massif présente deux maximums peu marqués vers 6300 et 6220 cm^{-1} ; à -190°C, le premier est noté à 6280 cm^{-1}, le second légèrement plus intense est situé vers 6150 cm^{-1}. Remarquons la persistance, depuis +20°C, des deux petites absorptions à 6150 et 6120 cm^{-1}.

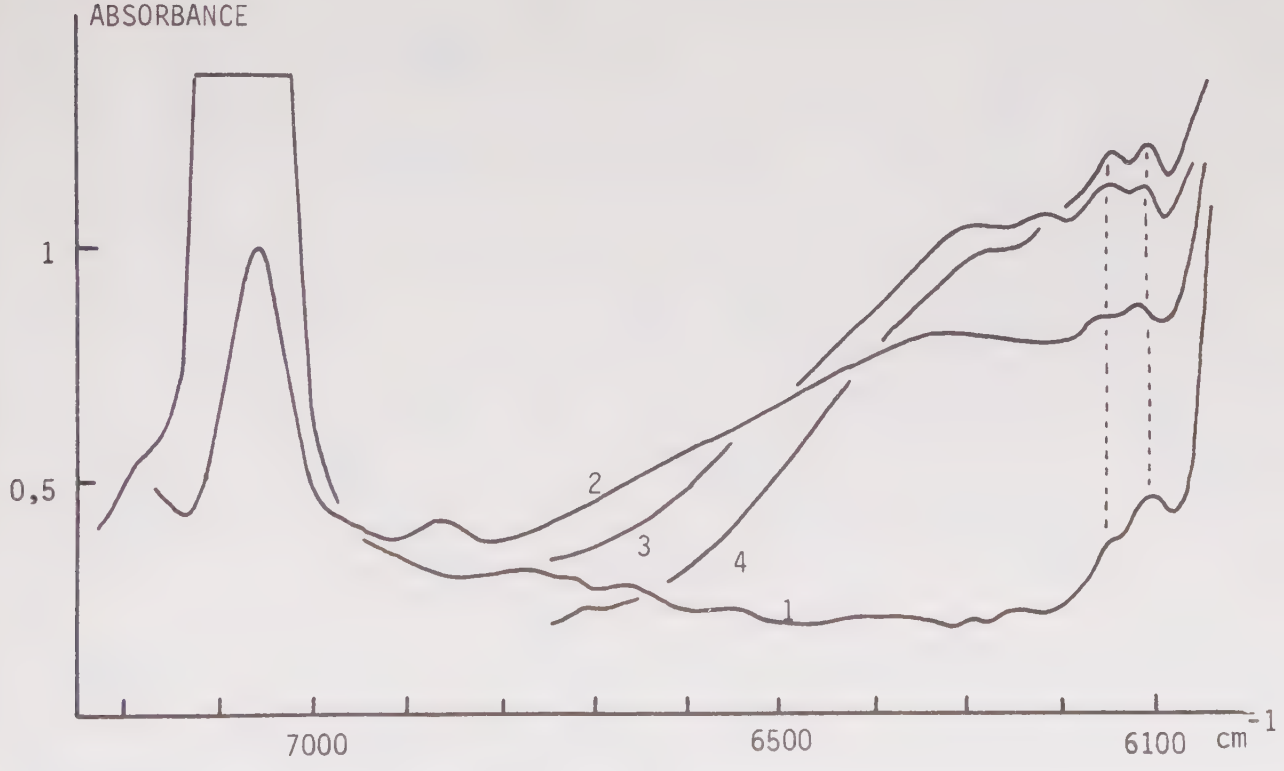


FIGURE II.9 *Spectres du phénol en solution dans le mélange de fréons ; concentration 0,029 M ; cellule 8,5 cm ; amplification 10*
Température en °C : +20(1) ; -80(2) ; -140(3) ; -190(4).

Sur la figure II.10.A, est reproduit le spectre du phénol C_6D_5OH dans la même région à -190°C. On observe une large absorption avec un maximum net à 6140 cm^{-1} et une dissymétrie importante vers les hautes fréquences. Le maximum aigu à 6000 cm^{-1} correspond aux quelques molécules de phénol C_6H_5OH, dues vraisemblablement à une deutériation incomplète.

Le spectre de parachlorophénol permet de confirmer celui du phénol. Les spectres des fondamentales étant très voisins, il doit en être de même pour les premières harmoniques : dans les deux cas on note en effet une épaule à 6300 cm^{-1}, tandis que le maximum principal se situe vers 6150-6200 cm^{-1}, la présence de bandes faibles, qui ne sont d'ailleurs pas les mêmes dans les deux cas, empêche de pointer ce maximum avec précision (Figure II.10.B).

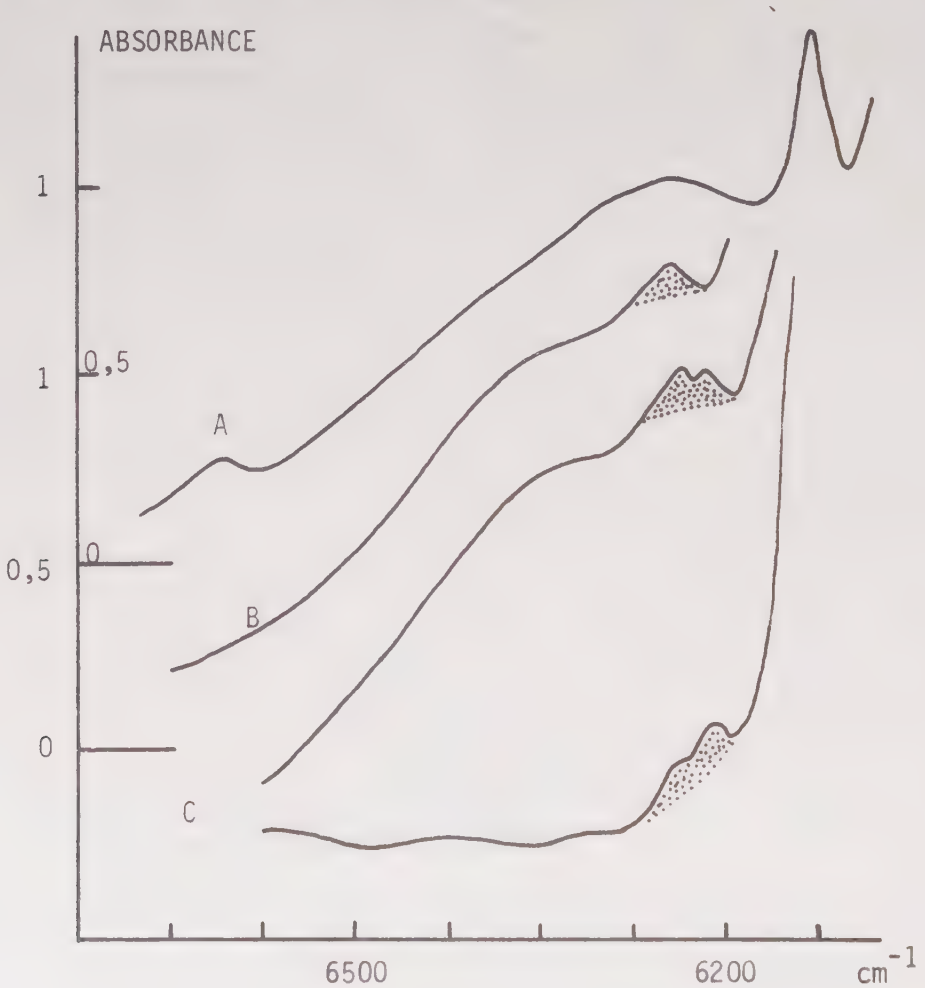


FIGURE II.10 *A. Spectre du phénol C_6D_5OH ; concentration 0,020 M*

B. Spectre du parachlorophénol ; concentration 0,024 M

Température : -190°C ; Solvant : fréon 11/fréon 114B$_2$ (mélange 1/1)

Cellule : 8,5 cm ; amplification 10.

C. Le spectre du phénol C_6H_5OH à +20 et -190°C est rappelé à titre de comparaison (concentration 0,029 M).

Un effet de dilution isotopique aurait pu apporter des renseignements utiles sur la nature de ces deux maximums ; le phénol et le parachlorophénol sont malheureusement trop peu solubles à basse température pour se prêter à ce genre d'expériences.

II.2.b Spectres des ortho-halogénophénols

Les figures II.11, II.12 et II.13 reproduisent les spectres des ortho-chloro-, fluoro et bromo-phénols dissous dans le mélange de fréons à différentes températures de +20 à -190°C. L'évolution du spectre ressemble à celle du spectre du phénol. Il faut noter cependant que la bande ν_{O2}(OH) chelatée relevée vers 7000 cm^{-1} disparaît moins rapidement que la bande libre du phénol et l'autoassociation, qui n'apparaît qu'à plus basse température, se manifeste surtout par un massif large centré vers 6300 cm^{-1}.

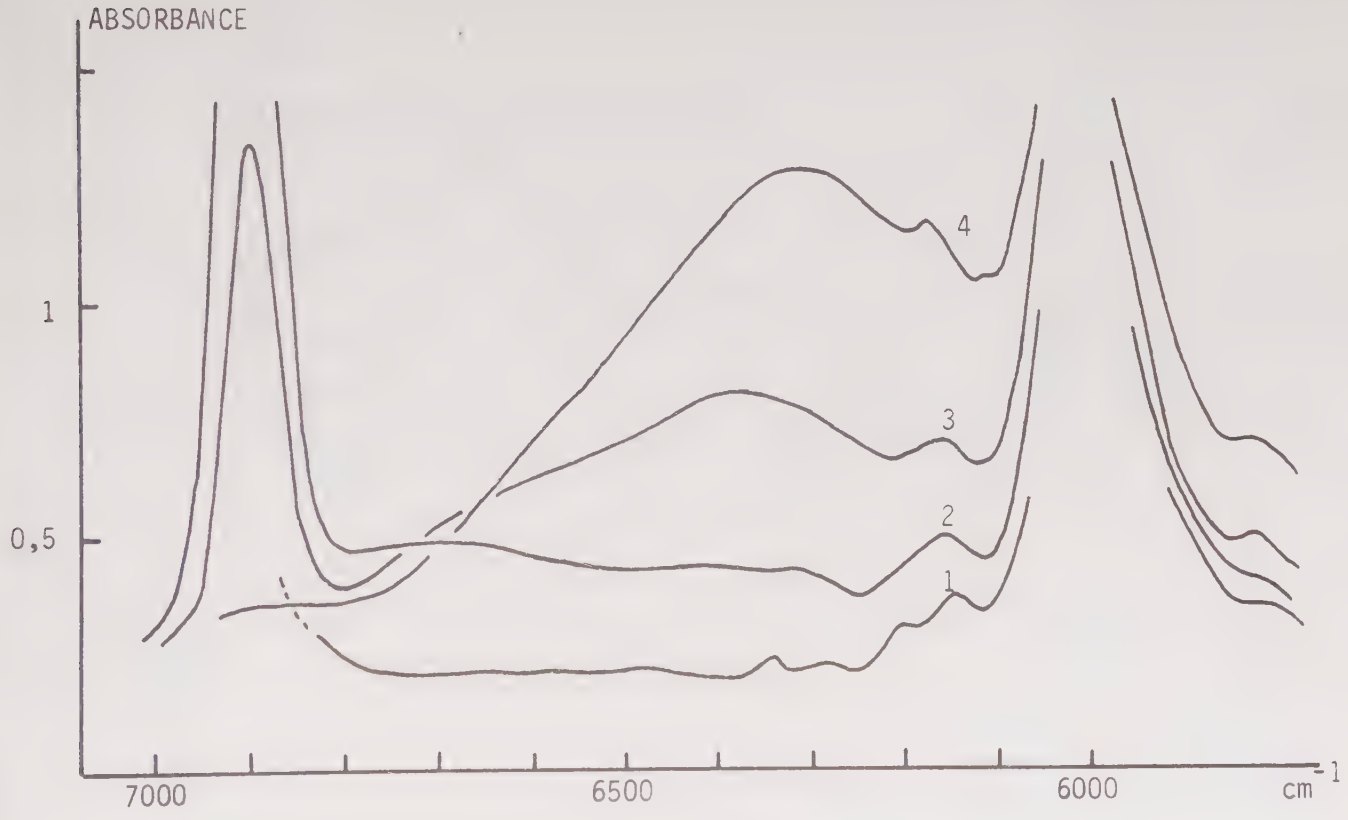


FIGURE II.11 *Spectre de l'ortho-chlorophénol en solution dans le mélange de fréons.*

Concentration : 0,137 M ; cellule : 8,5 cm ; amplification : 2.

Température en °C : +20(1) ; -100(2) ; -120(3) ; -190(4).

Par rapport au phénol, il faut noter aussi la présence nette, à des températures intermédiaires (-120°C), d'un sous-maximum entre 6500 et 6600 cm^{-1}. Celui-ci est encore perceptible à -190°C sur les spectres de l'o-bromo- et de l'o-fluoro-phénols. Pour ce dernier composé, à cette température, il faut retrancher du spectre une faible bande à 6150 cm^{-1} présente depuis +25°C, comme c'est le cas également pour l'o-chlorophénol et l'o-bromophénol. Il reste alors pour ce phénol une bande à deux maximums principaux, l'un vers 6200 cm^{-1}, l'autre vers 6300-6350 cm^{-1}, accompagnés d'une épaule aux environs de 6500 cm^{-1}.

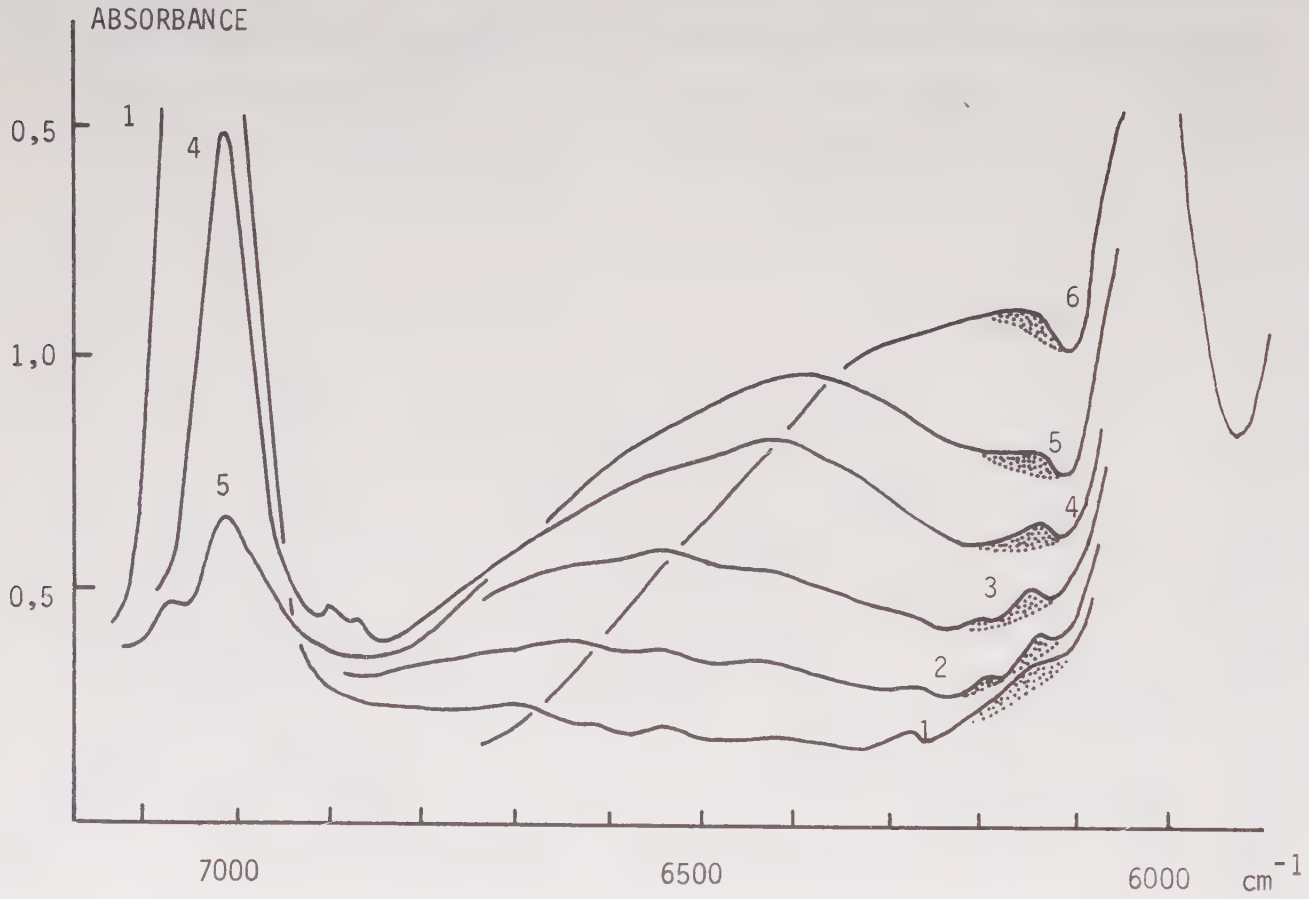


FIGURE II.12 *Spectre de l'ortho-fluorophénol en solution dans le mélange de fréons.*

Concentration : 0,027 M ; cellule : 8,5 cm ; amplification : 10

Température en °C : +20(1) ; -80(2) ; -100(3) ; -120 (4) ; -140 (5) ; -190 (6).

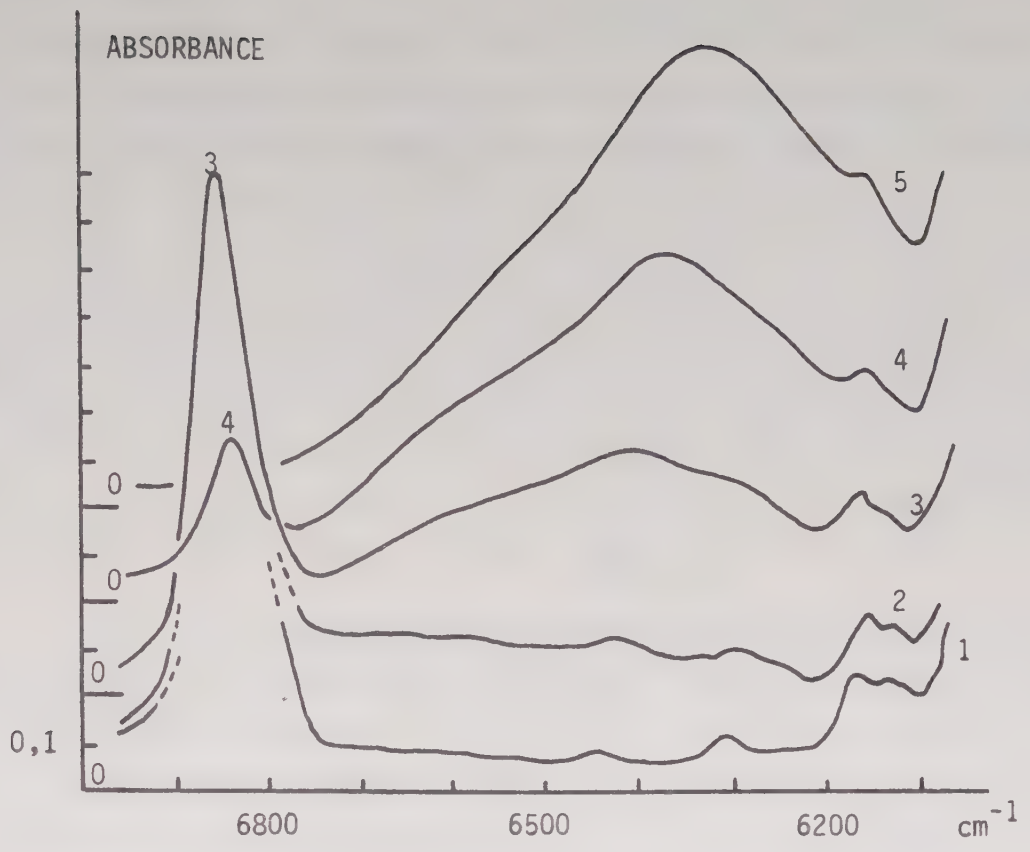


FIGURE II.13 *Spectre de l'ortho-bromophénol en solution dans le mélange de fréons.*

Concentration: 0,125M ; cellule : 8,5 cm ; amplification: 2.

Température en °C: +20(1); -100(2); -120(3); -140(4); -190(5).

II.3. DISCUSSION

Diverses possibilités peuvent être envisagées pour expliquer le dédoublement du massif νOH associé, à la température de l'azote liquide.

II.3.a. Présence de deux multimères

Les deux composantes du massif ΘH associé pourraient être attribuées à deux multimères différents mais cette interprétation est à éliminer puisqu'on n'observe aucune modification du spectre en faisant varier la concentration.

II.3.b. Effet tunnel

L'effet tunnel a été envisagé par Bell et Barrow dans le cas de complexes phénol-accepteurs de proton (30). Mais Couzi et Huong ont rejeté cette explication en s'appuyant sur des études théoriques qui montrent qu'il est peu probable qu'un double minimum de l'énergie potentielle soit la cause d'un tel dédoublement, sauf dans le cas d'un double minimum véritablement symétrique, avec une barrière de potentiel relativement basse (6). Dans le cas des phénols autoassociés à l'état solide, la position du proton a pu être déterminée : la distance O-H est de l'ordre de 1 Å, alors que la distance O-H...O vaut, selon les cas, de 2,7 à 2,8 Å environ (31,32,33). En solution, on retrouve vraisemblablement les mêmes ordres de grandeur.

II.3.c. Résonance de Fermi

Ce phénomène de résonance est extrêmement fréquent en spectroscopie et peut se rencontrer dans tout le domaine du spectre infrarouge. Par suite de l'anharmonicité importante d'un vibrateur XH engagé dans une liaison hydrogène, les bandes de combinaison ou les harmoniques, proches de la fréquence fondamentale νXH et de même symétrie, peuvent entrer en résonance avec celles-ci. Ces bandes participent alors à la forme du massif d'absorption νXH qui revêt divers aspects selon la force de la liaison hydrogène. Pour les liaisons hydrogène faibles, la résonance se manifeste généralement par l'exaltation d'harmoniques ou de combinaisons binaires.

Les combinaisons attendues dans la région spectrales étudiée sont celles des vibrations de valence CH avec des vibrations de basse fréquence, et les harmoniques, celles des vibrations ν_{8a} et ν_{8b} du noyau benzénique.

La première possibilité de résonance est facilement écartée puisque les spectres des phénols C_6H_5OH et de C_6D_5OH sont quasi-identiques. Quant à la seconde possibilité, elle ne pourrait expliquer que les spectres du phénol et du para-chlorophénol mais pas deux des ortho-halogénophénols puisque les harmoniques en question sont situées trop bas entre 3180 et 3200 cm^{-1}.

Remarquons aussi qu'il y a une cohérence certaine dans l'évolution comparée des spectres des harmoniques et des fondamentales lorsqu'on passe d'un phénol à un autre. En effet, au niveau harmonique un second maximum apparaît nettement vers 6200 cm^{-1} pour le phénol et l'ortho-fluorophénol, lorsque la composante basse fréquence du massif OH fondamental augmente notablement d'intensité. Une même coïncidence à deux niveaux différents est peu probable compte tenu de l'anharmonicité des vibrateurs O-H.

II.3.d. Combinaison de νOH avec des vibrations intermoléculaires du pont d'hydrogène

L'hypothèse d'un fort couplage anharmonique de la vibration de valence νOH avec des vibrations de basse fréquence du pont d'hydrogène O-H...O a été souvent avancée.

A la suite du travail de Stépanov (34), les combinaisons qui ont été le plus généralement considérées dans un complexe X-H...Y, sont celles de νXH avec νH...Y. Citonspar exemple le cas du complexe HCl...éther à l'état gazeux (36) pour lequel l'absorption la plus intense est la combinaison νClH + νH...O, la combinaison νClH + 2νH...O étant aussi intense que νClH, à certaines températures (36) ; les combinaisons négatives νClH - nνH...O sont par contre très faibles et disparaissent rapidement par abaissement de la température (36). Mais ces phénomènes n'ont jamais été observés en solution.

Peut-on attribuer les bandes à 3242, 3240, 3205 et 3192 cm^{-1} à la vibration νOH pour l'ortho-bromophénol, l'ortho-chlorophénol, l'ortho-fluorophénol et le phénol respectivement, et les bandes à 3325, 3320, 3300 et 3275 cm^{-1} à la combinaison νOH + νH...O ? L'écart de 80 à 95 cm^{-1} entre les deux composantes peut sembler faible puisque νH...O se situe aux alentours de 150 cm^{-1} (37) : il faudrait faire intervenir alors un coefficient de couplage assez important, ce qui n'a pas encore été signalé (38).

Indiquons aussi que le spectre infrarouge du phénol solide présente une bande à 80 cm^{-1} (39) qui n'a pas encore été attribuée. On peut penser qu'elle est due en grande partie à un mouvement de déformation du pont d'hydrogène O-H...O, comme pour le méthanol (40).

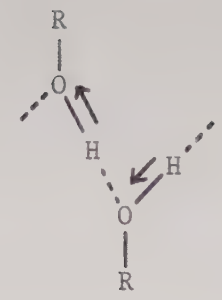
Malgré tout, dans cette hypothèse, l'effet de dilution isotopique resterait inexpliqué, car la substitution d'un hydrogène par un deutérium modifie peu les vibrations du pont O-H...O. Cependant, la bande unique à 3277 cm^{-1} reste large et peut toujours être considérée comme l'enveloppe de deux bandes situées à 3320 et 3240 cm^{-1} comme pour la solution non diluée, l'intensité relative des deux bandes ayant cependant légèrement varié.

III.3.e. Structure des multimères

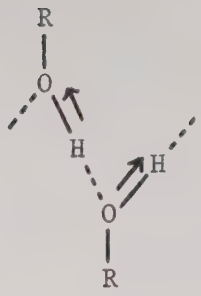
La structure des multimères peut entraîner l'apparition de nouveaux modes de vibration découlant de la non identité des vibrateurs OH autoassociés ou du couplage qui peut avoir lieu entre deux vibrateurs OH identiques. On sait en effet que lorsqu'un vibrateur n'est pas isolé mais se trouve solidement incorporé au voisinage de vibrateurs identiques, il se crée un couplage entre tous ces vibrateurs et les bandes des vibrations correspondantes peuvent éclater en plusieurs composantes.

Ce phénomène se rencontre souvent avec des édifices cristallins, notamment avec les halogénures d'hydrogène HCl, HBr, HF qui existent tous les trois sous forme de chaine zig-zag et qui tous donnent lieu à un dédoublement dans la région de valence νHX : 2710-2752 cm^{-1} pour HCl (41) 2404-2438 cm^{-1} pour HBr (41) et 3067-3406 cm^{-1} pour HF (42). Pour le méthanol cristallin à -180°C, Falk et Whalley observent aussi un doublet à 3187-3284 cm^{-1} (43). Jacobsen et coll. ont utilisé la polarisation pour séparer les deux composantes du massif OH associé de monocristaux d'éthanol et de n-décanol (44,45), et du phénol solide (46).

Ces deux composantes résultent de la symétrie C_{2v} de la chaîne zig-zag infinie. Les deux vibrations correspondantes sont définies dans l'élément de chaîne ...$(ROH)_2$... de la manière suivante :



Vibration en phase

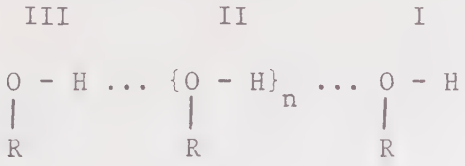


Vibration en opposition de phase

Cette possibilité peut être envisagée pour les phénols en solution, d'autant plus que leur comportement en fonction de la température est conforme à ce que l'on attend. En effet, pour expliquer le comportement différent des deux composantes du massif νOH sous l'action d'une augmentation de pression, Jakobson suggère que le raccourcissement de la liaison hydrogène ainsi produit favorise le mouvement d'élongation en phase des vibrateurs OH (44).

Nous avons remarqué (figure II.5) que, pour le phénol, l'abaissement de température, qui raccourcit aussi la liaison hydrogène, exalte fortement la composante basse fréquence du massif OH associé : celle-ci peut donc correspondre au mouvement en phase tandis que la composante de plus haute fréquence serait due au mouvement en opposition de phase. Cette interprétation vaut pour tous les phénols étudiés ici. De plus, on peut comparer les spectres à -190°C du phénol et des trois o.halogénophénols, vers 3300 cm^{-1} (figure II.14). On constate que la composante basse fréquence est exaltée progressivement en passant de l'o.bromophénol au phénol, et se déplace simultanément vers les basses fréquences. Dans les conditions de l'expérience, le pont d'hydrogène se renforce de l'o.bromophénol au phénol du fait vraisemblablement de la diminution de l'encombrement stérique, et la vibration symétrique est ainsi facilitée.

L'existence de petits multimères linéaires est à rejeter, car on s'attend en théorie à un plus grand nombre de vibrations et en pratique aux trois bandes d'absorption correspondant aux vibrateurs I, II et III :



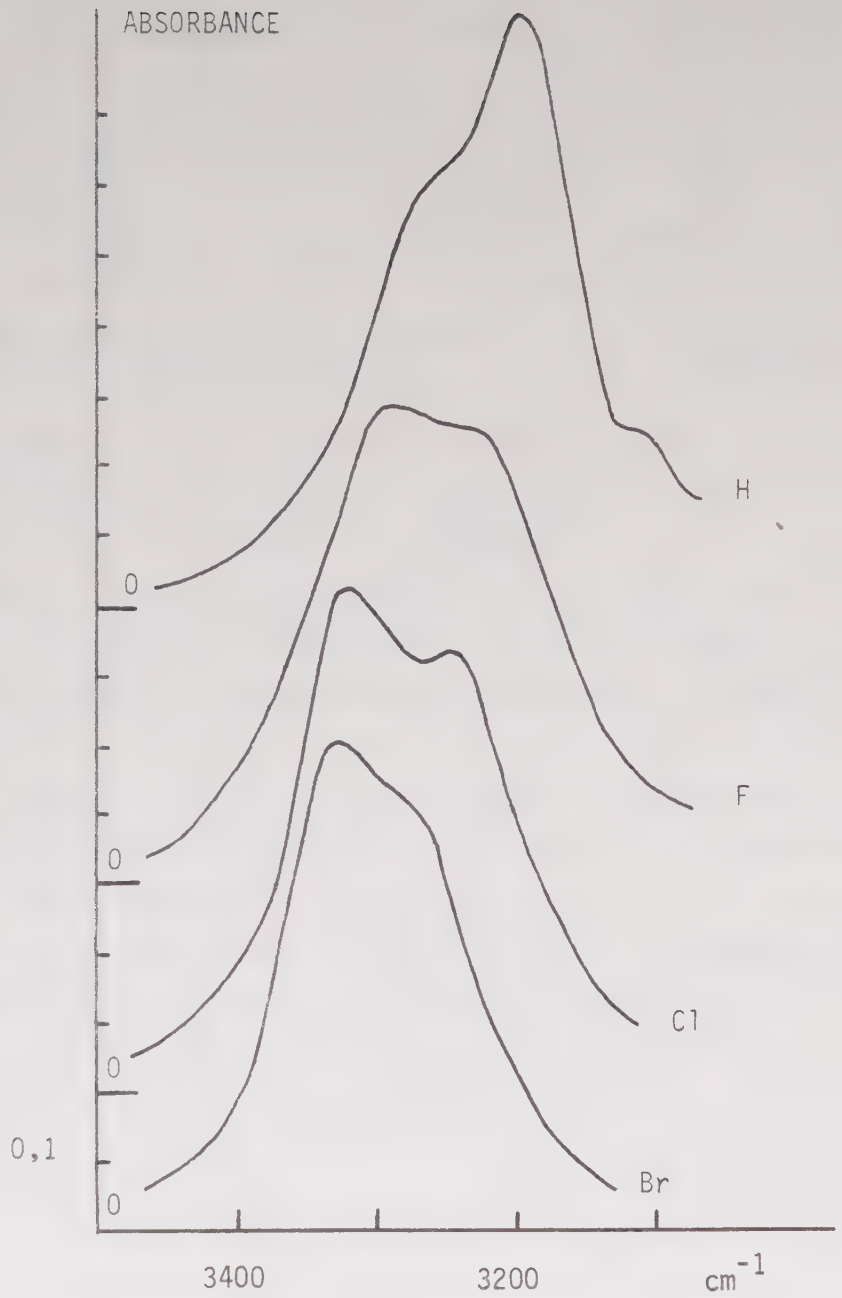


FIGURE II.14 *Comparaison des spectres du phénol (H), de l'ortho-fluorophénol (F), de l'ortho-chlorophénol (Cl) et de l'ortho-bromophénol (Br), en solution dans le mélange de fréons.*
Température : -190°C.
Conditions expérimentales: voir les légendes des figures II.1, II.2, II.4 et II.5.

L'existence de petits multimères cycliques est envisageable s'ils ne sont pas plans, car pour les trimères, tétramères, pentamères... cycliques plans on attend une seule vibration de valence active en infrarouge. La non planéité entraîne l'apparition d'une seconde bande infrarouge.

Enfin, l'expérience de dilution isotopique que nous avons réalisée s'explique dans l'hypothèse du couplage OH/OH. En effet, dans les mélanges de phénol-OH et de phénol-OD, où se forment des multimères mixtes, nous détruisons ce couplage en isolant les vibrateurs OH dans des édifices OD et on n'attend plus qu'une absorption OH. Ceci a déjà été vu pour les alcools à l'état cristallin déjà cités, ainsi que pour les halogénures d'hydrogène solides (42). Cependant, à l'inverse de ce que nous observons, la bande unique est fine dans les spectres des édifices cristallins.

En résumé, en l'état actuel de la théorie et avec les données expérimentales dont nous disposons, nous concluons que le dédoublement de la vibration de valence OH associé doit résulter du couplage des vibrateurs OH à l'intérieur de multimères dont on ne peut préciser encore la structure exacte.

CHAPITRE III

AUTOASSOCIATION DU DIISOPROPYL-2,6 PHENOL

ET DU DIMETHYL-2,6 PHENOL

JUSQU'A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier l'influence de l'encombrement stérique sur l'autoassociation des phénols. En effet, dans tous les cas étudiés dans le chapitre précédent, pour des températures intermédiaires de -20 à -80°C selon les cas, nous avions noté une bande d'absorption située vers 3440-3480 cm^{-1}. C'est dans ce domaine de fréquence qu'a été située l'absorption du dimère du phénol (47). Cette bande ne constitue qu'un épaulement dans le massif ν(OH) polymère du phénol, tandis qu'elle apparaît seule et bien définie sur les spectres des o-halogéno-phénols. Ceci découle du retard à la polymérisation introduit pour les o-halogéno-phénols, par la chélation ou l'encombrement stérique en ortho.

Nous avons étudié les deux phénols "cryptiques", le diisopropyl-2,6 phénol et le diméthyl-2,6 phénol, car on sait qu'un encombrement stérique important du phénol en positions 2 et 6 provoque une diminution de la réactivité de la fonction OH. Par exemple le ditertiobutyl-2,6 phénol ne s'autoassocie pas (48), même aux très basses températures (49); sa constante d'association avec le tétrahydrofuranne est pratiquement nulle, alors que la constante d'association phénol-tétrahydrofuranne est de l'ordre de $10.1.mole^{-1}$ (50). Avec le diisopropyl-2,6 phénol, on s'attend à un effet moins important puisque le volume effectif des deux substituants isopropyle n'est que de 131 $Å^3$, alors qu'il est de 226,2 $Å^3$ pour les substituants tertiobutyle (51). De fait, sa constante d'association avec le tétrahydro-furanne vaut $1,7.1.mole^{-1}$ (50), et sa constante d'association avec le dioxanne-1,4 est dix fois plus grande que celle du ditertiobutyl-2,6 phénol avec ce même accepteur (52). Pour le diméthyl-2,6 phénol le volume effectif des substituants n'est plus que de 67 $Å^3$; pour le phénol non substitué celui des hydrogènes est de 14,4 $Å^3$ (51).

III.1 ETUDE DU DIISOPROPYL-2,6 PHENOL DANS LA REGION DE LA VIBRATION DE VALENCE $\nu_{01}(OH)$

III.1.a. Résultats expérimentaux

Nous avons enregistré de 20°C à -190°C le spectre infrarouge du diisopropyl-2,6 phénol, dissous dans les deux mélanges de solvants déjà utilisés. A température ordinaire nous observons pour les deux solutions peu concentrées (0,1 M environ) une bande νOH libre vers 3615 cm^{-1} (figures III.1 et III.2). Cette absorption disparaît par abaissement de température, alors qu'apparaissent deux autres absorptions qui s'intensifient jusqu'à -190°C. Elles sont situées à 3476 et 3374 cm^{-1} pour la solution dans le mélange de fréons et

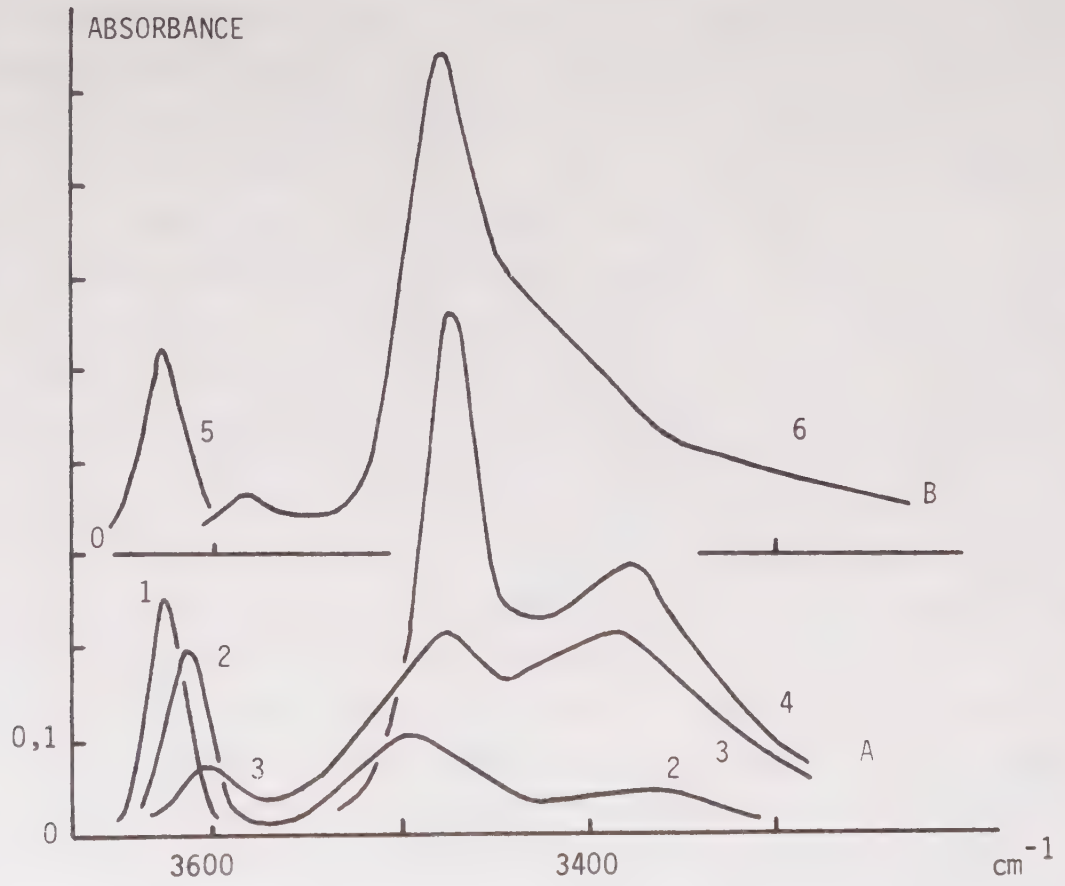


Figure III.1. - Spectre du diisopropyl-2,6 phénol en solution dans le mélange de fréons.

A - concentration : 0,118 M; cellule : 0,183mm.

B - concentration : 0,020 M; cellule : 0,9 mm.

Température en °C : +20(1,5); -100(2); -140(3) et -190(4,6).

vers 3370 et 3325 cm^{-1} pour la solution dans le mélange fréon11/méthyl cyclohexane. En outre, dans ce dernier cas, on observe pour des températures intermédiaires une absorption située vers 3480 cm^{-1} (figure III.2). De plus, nous avons enregistré le spectre du diisopropyl-2,6 phénol dissous dans le mélange de fréons à une concentration plus faible (0,02 M). Dans ce cas, la bande à 3475 cm^{-1} présente seulement un fort épaulement vers 3400 cm^{-1} et on note la présence d'un reste de bande libre à 3585 cm^{-1} (figure III.1.B.).

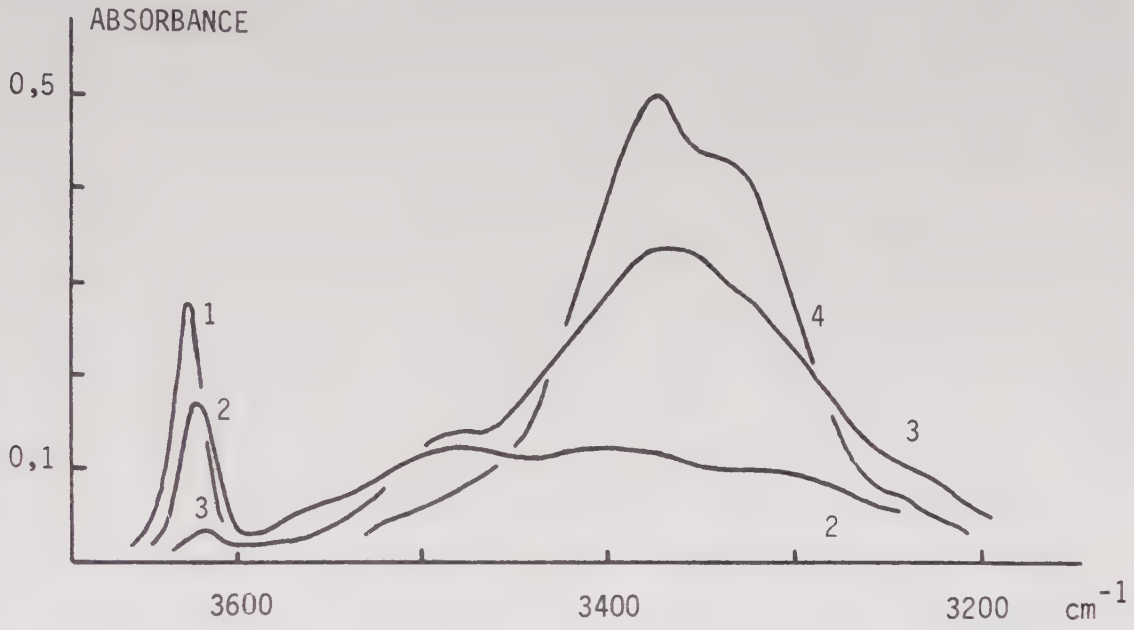


Figure III.2 - Spectres du diisopropyl-2,6 phénol en solution dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane. Concentration : 0,104 M; cellule : 0,183mm. Température en °C : + 20(1); - 100(2); - 140(3) et -190(4).

III.1.b. Discussion

III.1.b.1. Interprétation des spectres

L'évolution des spectres de la température ordinaire à -190°C s'interprète par l'autoassociation croissante du diisopropyl-2,6 phénol; les différences observées par changements de solvant ou de concentration s'expliquent par l'existence d'un équilibre entre un petit multimère (oligomère) absorbant à 3475 cm^{-1} et des multimères d'ordre supérieur absorbant à 3375 et 3325 cm^{-1}.

En effet, la première absorption à 3475 cm^{-1} ne peut être due, à notre avis, à une interaction O-H...π. Une telle interaction a déjà été mise en évidence pour ce composé à 25°C par Szczepaniak et Falk qui ont situé l'absorption correspondante à 3575 cm^{-1} (53). Un abaissement de la température à -190°C ne peut pas déplacer cette absorption jusqu'à 3475 cm^{-1}. En effet, nous avons enregistré le spectre du diisopropyl-2,6 phénol dans un mélange 1:1 de fréon 11 et de triméthyl-1,2,4 benzène, mélange utilisable jusqu'à -100°C environ. La bande OH...π se déplace de 3576 cm^{-1} (à 20°C), à 3558 cm^{-1} (à -100°C). En admettant une variation linéaire en fonction de la température, on obtiendrait 3545 cm^{-1} à la température de l'azote liquide, soit 70 cm^{-1} au-dessus de la bande que nous observons.

Nous excluons aussi l'hypothèse d'un pont d'hydrogène de type OH...Br pour interpréter l'absorption à 3475 cm^{-1}. Des associations de ce type ont été mises en évidence par exemple pour le phénol monomère dissous dans des hydrocarbures bromés, le déplacement de fréquence par rapport au phénol dissous dans CCl_4 pouvant atteindre 90 cm^{-1} dans le bromocyclohexane (54). L'absorption relevée ici à 3475 cm^{-1} est, à notre avis, trop basse pour correspondre à une telle absorption, d'autant plus que les déplacements de fréquences diminuent beaucoup avec l'augmentation du nombre d'atomes d'halogène sur le squelette carboné. A température ordinaire, on n'observe pas de bande attribuable à ν(OH...Br), vers 3550 cm^{-1} et la position de la bande ν(OH) libre est voisine de celle observée dans le mélange fréon 11-méthylcyclohexane.

III.1.b.2. Influence du solvant

Sur la figure III.3, nous comparons les spectres, à -120°C et à -190°C, du diisopropyl-2,6 phénol dissous dans les deux types de solvants. A -120°C on peut dire que l'association qui se manifeste par les bandes à 3475 cm^{-1} et vers 3350 cm^{-1}, est du même ordre dans les deux solvants. Par contre, à -190°C, le degré de polymérisation dans le mélange des deux fréons est inférieur à celui dans l'autre mélange : dans ce dernier, l'absorption provenant de l'oligomère a pratiquement disparu (55).

On a observé de même que la polymérisation à basse température de la N-méthylaniline est plus limitée dans le mélange de fréons (55). Pour la diméthylamine dissoute dans le mélange de fréons, Bernard-Houplain et Sandorfy ont même observé que, à -190°C, la bande associée disparaît complètement au profit de la bande libre (56).

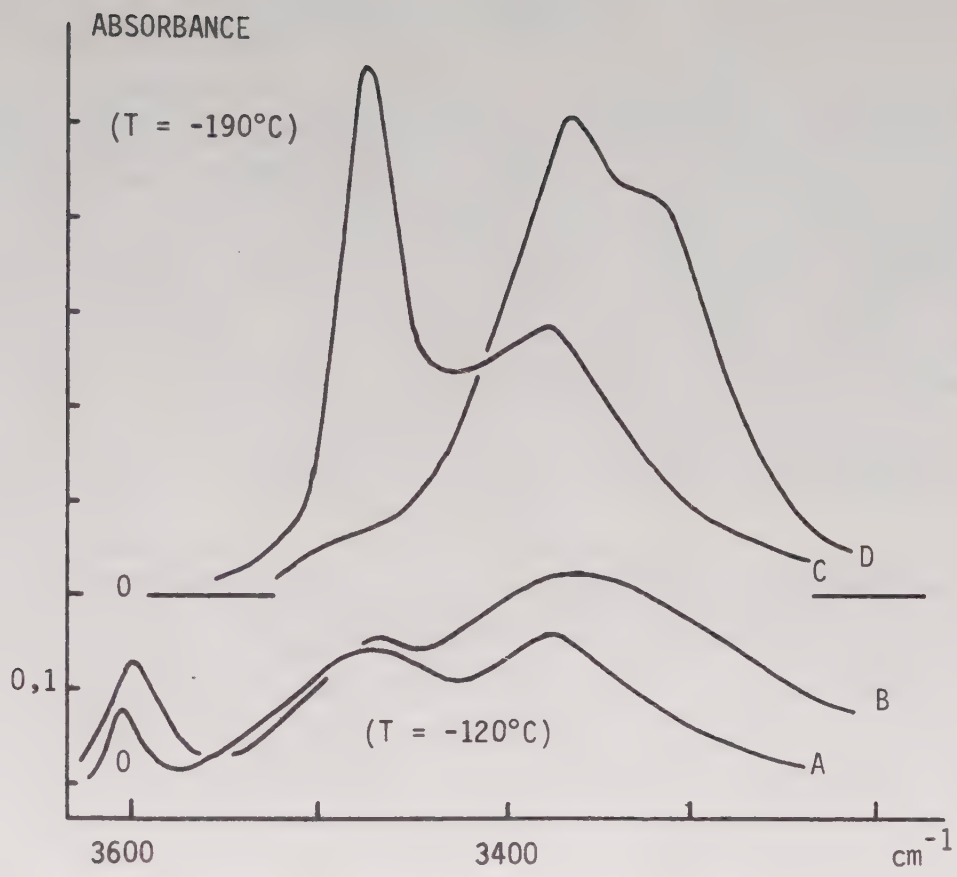


Figure III.3 - Comparaison entre les spectres du diisopropyl-2,6 phénol dissous dans les deux solvants. A et C : mélange fréon 11/fréon 11 $4B_2$; concentration : 0,118 M. B et D : mélange fréon 11/méthylcyclohexane; concentration : 0,104 M. Cellule : 0,183mm. Température : -120°C (A et B) et -190°C (C et D).

Depuis nos premières observations (55), une étude extensive de l'aptitude des fluoroparaffines à rompre les liaisons hydrogène a été entreprise par T. Di Paolo (57). Cet auteur a montré que plusieurs paraffines contenant du chlore, du brome et de l'iode retardent la formation de liaisons hydrogène dans des molécules aussi diverses que les phénols, les alcools, les amines, les amides et les thiols, favorisant ainsi dans certains cas les espèces les moins associées au détriment des polymères.

L'influence du solvant s'interprète par une interaction par transfert de charge HO...Br. Par une étude de diffraction des rayons X sur le cristal du complexe brome-méthanol, Groth et Hassel ont montré que la liaison O...Br où l'oxygène est donneur d'électron, est relativement forte et coexiste avec les ponts d'hydrogène ...O-H...O-H...(58). Il faut

alors admettre que la formation de ce complexe affaiblit le pouvoir accepteur de proton de l'oxygène complexé. Cependant, dans d'autres cas, c'est l'effet inverse que l'on observe. Ainsi la formation de complexes 1:n entre la cyclohexanone et le ditertiobutyl-2,6 paracrésol est facilitée par la présence de fréon 114 B2 (49). De même la formation d'un complexe $HCl...O(H)CH_3$ entraîne la polymérisation du méthanol en solution (59). Par contre, dans le méthanol liquide, la formation d'un complexe avec le trifluorure de bore $BCl_3...O(H)CH_3$ entraîne une dépolymérisation du méthanol et l'apparition de dimères (60). On peut penser aussi que la molécule de diisopropyl phénol forme avec la molécule de fréon $C_2F_4Br_2$ un complexe volumineux, provoquant un encombrement stérique supplémentaire autour du vibrateur OH.

S'il est difficile de proposer une interprétation définitive, le phénomène demeure et conserve son importance. En effet, certaines des fluoroparaffines étudiées par Di Paolo et Sandorfy sont des anesthésiques : ces auteurs ont pu souligner ainsi l'importance biologique de ce phénomène (61). Dans la suite de notre travail, nous utiliserons aussi les propriétés "anti-polymérisantes" du fréon 114 B2 pour l'étude des éther-alcools.

III.2. PREMIERE HARMONIQUE DE LA VIBRATION DE VALENCE OH DU DIISOPROPYL-2,6 PHENOL.

Nous avons enregistré le spectre du diisopropyl-2,6 phénol dissous dans le mélange de fréons dans la région de $\nu_{02}(OH)$ vers 7000 cm^{-1} (fig.III.4). Le mélange fréon 11/méthylcyclohexane n'a pas été utilisé car il est trop peu transparent dans les conditions de l'expérience. A température ambiante on observe vers 7100 cm^{-1} une bande fine très intense qui est la bande $\nu_{02}(OH)$ libre de monomère. A -190°C nous avons une bande bien distincte à 6725 cm^{-1} que nous faisons correspondre à l'absorption à 3475 cm^{-1} car, en l'attribuant à l'autre absorption à 3375 cm^{-1} nous aurions une valeur de coefficient d'anaharmonicité voisine de zéro.

L'harmonique de la bande à 3375 cm^{-1} n'apparaît donc pas clairement sur le spectre mais peut être responsable de l'important pied de bande observé vers 6500 cm^{-1} car son intensité doit être faible par rapport à celle de la bande à 6725 cm^{-1}. En effet, rappelons que le coefficient d'extinction molaire de la bande $\nu_{02}(OH)$ associée est d'autant plus faible que la liaison hydrogène est forte (chapitre I).

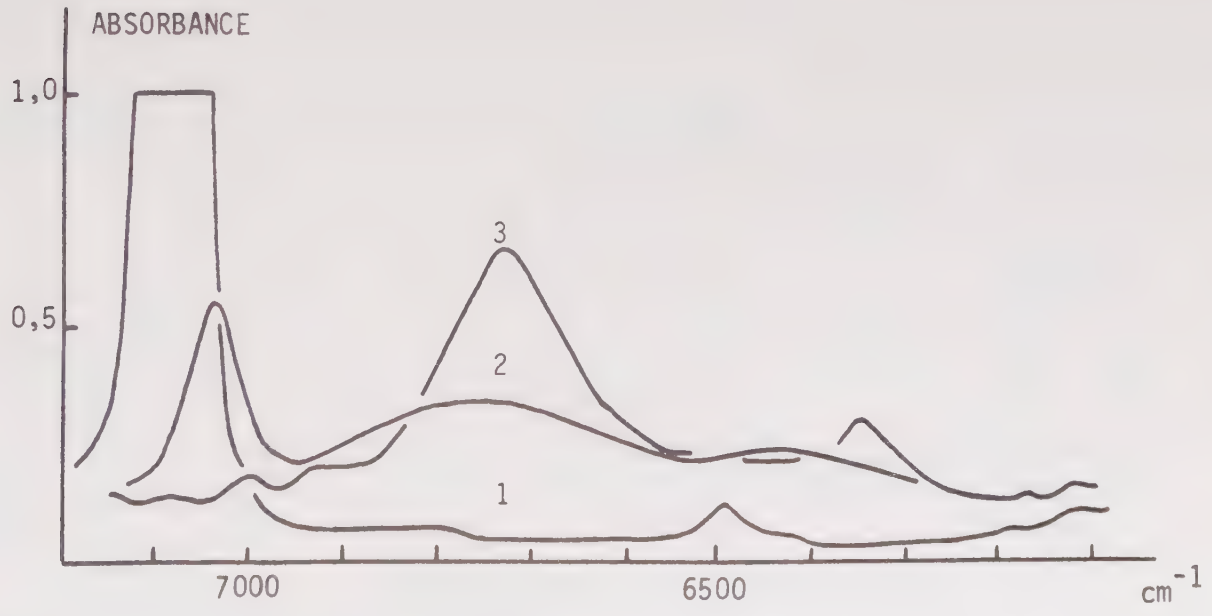


Figure III.4. - Spectre du diisopropyl-2,6 phénol en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,117 M. Cellule : 8,5 cm; amplification : 10. Température en °C : + 20(1); -140(2) et -190(3).

III.3. ETUDE DU DIMETHYL-2,6 PHENOL

III.3.a. Interprétation des spectres à -190°C

Sur la figure III.5 sont représentés les spectres de la vibration fondamentale OH du diméthyl-2,6 phénol, en solution dans le mélange de fréons à des concentrations de 0,095 M et de 0,018 M,et dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane à la concentration 0,1 M. La température est de -190°C.

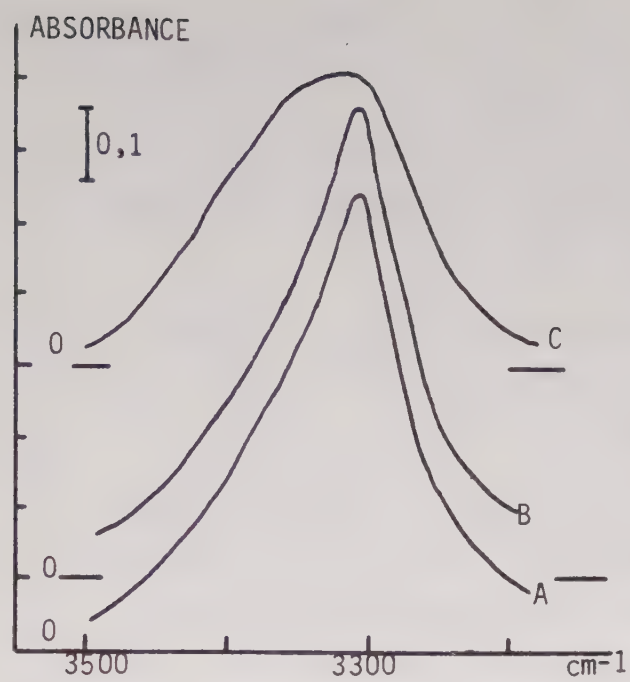
Ces courbes montrent qu'à cette température, il n'y a vraisemblablement pas lieu de faire intervenir un équilibre entre deux multimères différents. Cependant, la bande reste fortement dissymétrique du côté des hautes fréquences ce qui indique la présence d'une seconde absorption dans chacun des deux solvants utilisés. Le spectre enregistré dans la région des harmoniques confirme la présence de cette seconde bande, car un épaulement apparaît vers 6550 cm^{-1} à côté du maximum principal situé à 6330 cm^{-1} (fig.III.6).

Les résultats obtenus et l'interprétation proposés pour le phénol et les halogéno-phénols nous conduisent tout naturellement expliquer la dissymétrie de la bande fondamentale ainsi que les deux maximums observés au niveau harmonique par l'existence d'un couplage OH/OH.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons réalisé des expériences de dilution isotopique OH/OD dans la région des harmoniques; nous n'avons pu opérer qu'à un faible taux de dilution (25%) pour des raisons de solubilité. Le résultat est malgré tout significatif : le sous maximum à 6550 cm^{-1} a pratiquement disparu (fig.III.8). Au niveau fondamental, à un taux de dilution de 10%, il y a un déplacement du maximum de 10 cm^{-1} vers les hautes fréquences, ce qui peut être interprété comme une conséquence du découplage. Cependant, la bande est encore légèrement dissymétrique; si on admet que la courbe principale a un profil de Gauss, il resterait une absorption faible vers 3420 cm^{-1} (fig.III.3.).

III.3.b. Mise en évidence d'oligomère

La bande résiduelle ainsi définie à 3420 cm^{-1} peut être rapprochée de la bande observée à 3475 cm^{-1} pour le diisopropyl phénol. Elle peut donc être attribuée à une espèce peu associée que nous appelons



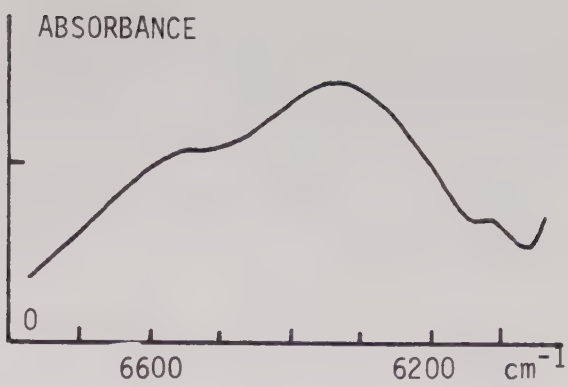


Figure III.6. - *Harmonique ν_{02}(OH) du diméthyl-2,6 phénol en solution dans le mélange de fréons. Concentration : 0,102 M; cellule : 8,5 cm; amplification : 2. Température : -190°C.*

Figure III.5. - *Fondamentale ν_{01}(OH) du diméthyl-2,6 phénol.*

A - en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,095 M; cellule : 0,183mm. Température : -190°C.

B - en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,018 M; cellule : 0,9mm. Température : -190°C.

C - en solution dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane; concentration : 0,10 M; cellule : 0,183mm. Température : -190°C.

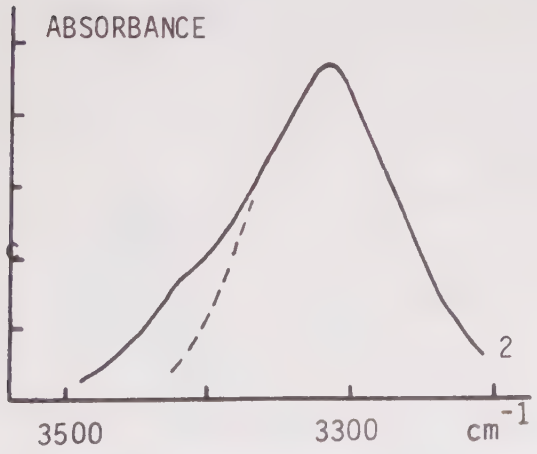


Figure III.7.

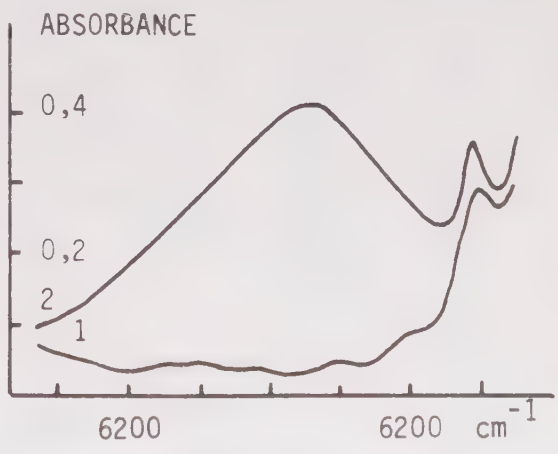


Figure III.8.

Spectres du diméthyl-2,6 phénol en dilution isotopique, en solution dans le mélange de fréons; température : +20(1) et -190°C(2).

Figure III.7. - *concentration totale : 0,05M dont 10% de OH; cellule : 1,55mm.*

Figure III.8. - *concentration totale : 0,04M dont 25% de OH; cellule : 8,5 cm; amplification : 10.*

oligomère par commodité; mais on s'attend alors à ce qu'elle apparaisse plus nettement au niveau harmonique, ce qui n'est pas le cas à -190°C. Cependant, l'examen simultané des spectres de $\nu_{01}(OH)$ et $\nu_{02}(OH)$ à des températures intermédiaires permet d'affirmer la présence d'oligomère jusqu'à au moins -140°C (fig. III.9 et III.10).

En effet, au niveau harmonique (fig.III.9.) la bande polymère n'apparaît qu'à -140°C et la bande à 6775 cm^{-1} à -80°C, à 6730 cm^{-1} à -100°C doit être attribuée aux oligomères, car elle se trouve à une position proche de celle où l'on a observé la bande oligomère du diisopropyl phénol. Si par comparaison avec ce dernier on situe l'absorption $\nu_{01}(OH)$ correspondante vers 3475 cm^{-1}, il reste dans le massif fondamental une bande polymère déjà importante vers

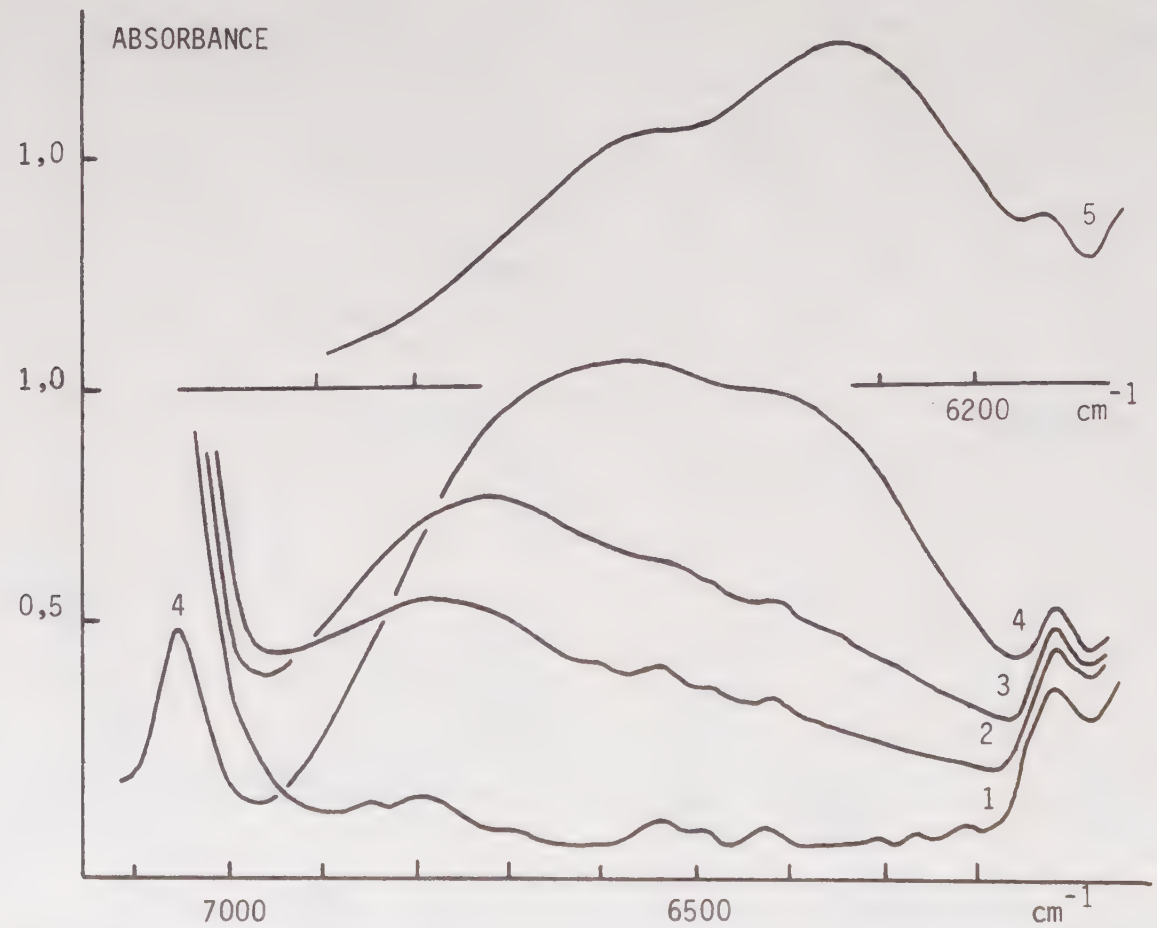


Figure III.9. - Spectres du diméthyl-2,6 phénol en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,102 M. Cellule : 8,5 cm; amplification : 5 (courbes 1,2,3 et 4) et 2 (courbe 5). Température en °C : +20(1); -80(2); -100(3); -140(4) et -190(5).

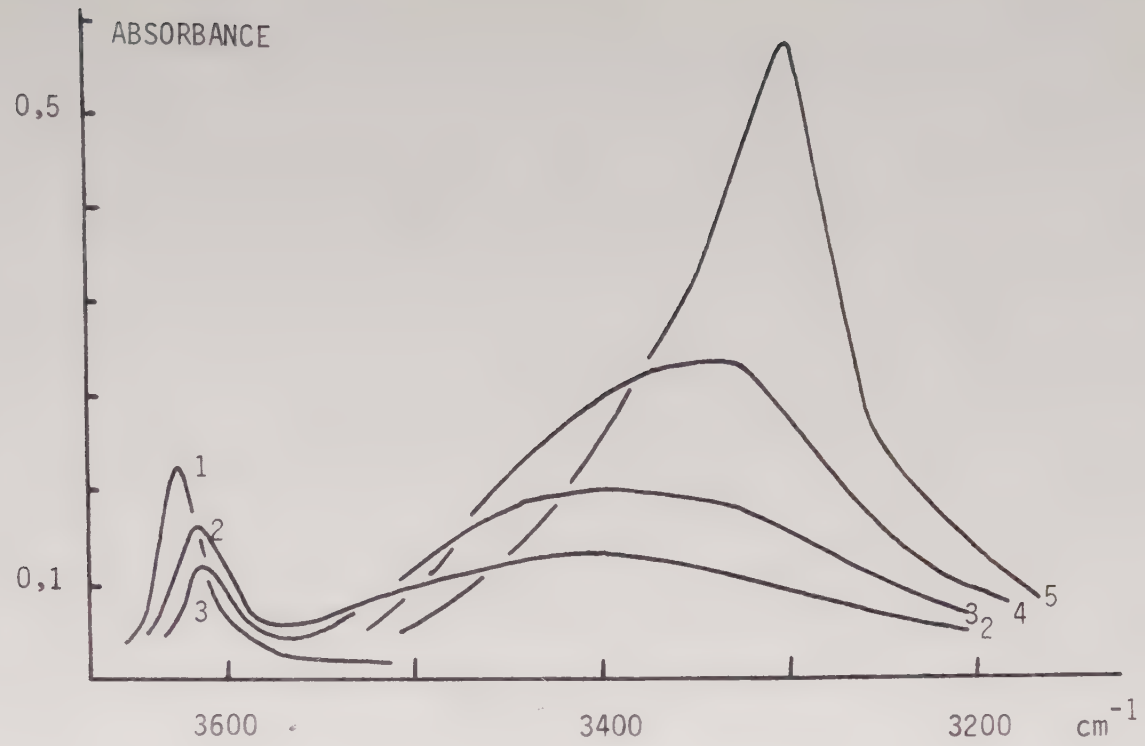


Figure III.10. - Spectres du diméthyl-2,6 phénol en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,095 M; cellule : 0,183 mm. Température en °C : +20(1); -80(2); -100(3); -140(4) et -190(5).

3350 cm^{-1} à cette température (fig.III.10). A - 140°C cette bande est prépondérante à 3340 cm^{-1}, tandis qu'au niveau harmonique le massif oligomère est toujours le plus important. Ces observations sont conformes aux variations relatives d'intensité attendues entre oligomère et polymère lorsque l'on passe de la fondamentale à la première harmonique.

En résumé, l'étude de deux phénols stériquement encombrés en position 2 et 6, nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un petit multimère (oligomère). Celui-ci est présent jusqu'à -140°C au moins pour le diméthyl-2,6 phénol et jusqu'à - 190°C pour le diisopropyl-2,6 phénol en solution dans le mélange de fréons. La présence de fréon 114 B2 retarde donc la polymérisation par pont d'hydrogène et dans l'étude des éther-alcools nous utiliserons cette propriété en comparant systématiquement les spectres obtenus dans les mélanges 1/1 de fréon 11 et de fréon 114 B2 d'une part et de fréon 11 et de méthylcyclohexane d'autre part.

CHAPITRE IV

SPECTRES DES ALCOOLS EN SOLUTION

A LA TEMPERATURE DE L'AZOTE LIQUIDE.

L'abaissement de température favorise l'autoassociation des alcools comme celle des phénols. Dans une étude récente de l'isopropanol et du tertio-butanol dissous dans le mélange de fréons à basse température, Asselin a observé des spectres infrarouges différents de ceux des phénols, dans les régions $\nu_{01}(OH)$ et $\nu_{02}(OH)$ (16). En effet, pour ces deux alcools, le massif associé $\nu_{01}(OH)$ est pratiquement symétrique, tandis que pour les phénols on observe en général, nous l'avons vu, deux bandes assez bien séparées. Dans la région $\nu_{02}(OH)$, Asselin observe, pour les alcools, deux bandes larges et distinctes, distante de 200 cm^{-1} environ (16). Pour les phénols, nous avons observé seulement un massif large à deux maximums très mal résolus. Pour interpréter les spectres qu'il obtient, Asselin attribue l'absorption à basse fréquence à l'harmonique $\nu_{02}(OH)$ associé; l'autre absorption correspondrait alors à un phénomène de double excitation découlant de l'excitation simultanée de deux vibrateurs OH voisins dans la chaîne polymérique. En effet, la forte diminution d'intensité de la seule bande haute fréquence par dilution isotopique OH/OD montre que cette dernière correspond à un phénomène mettant en jeu deux vibrateurs OH voisins (16). Asselin ne retient pas l'hypothèse du couplage, que nous avons utilisée dans le chapitre précédent, parce que le massif $\nu(OH)$ fondamental est pratiquement symétrique.

Avant d'entreprendre l'étude des éther-alcools, il nous a paru important de diversifier les exemples et de clarifier ces notions d'excitation simultanée et de couplage. Dans une première partie, nous interpréterons donc les spectres du triméthyl-2,2,4 pentanol-3, du triméthyl-2,3,4 pentanol-3, des méthanol CH_3OH et CD_3OH du cyclopentanol(*) et de l'hydroxyméthyl-cyclohexane(*). Dans une deuxième partie, nous discuterons la théorie de l'excitation simultanée et celle du couplage, entre les vibrateurs OH d'un multimère.

(*) *Ces composés serviront de terme de comparaison lors de l'étude ultérieure des éther-alcools.*

IV.I. CAS DU TRIMETHYL-2,2,4 PENTANOL-3 ET DU TRIMETHYL-2,3,4 PENTANOL-3

IV.1.a. Résultats expérimentaux

On a reproduit sur les figures IV.1 et IV.2. les spectres du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 à 20°C, -190°C et aux températures intermédiaires, dans les régions ν_{01}(OH) et ν_{02}(OH). On constate tout d'abord que l'absorption νOH libre se présente ici sous forme d'un doublet tant dans la région fondamentale que dans celle des harmoniques, doublet qui correspond vraisemblablement à des isomères de rotation. A -190°C, il reste dans la région de la fondamentale une bande centrée à 3340 cm^{-1}, légèrement dissymétrique vers les hautes fréquences et de largeur $\Delta\nu\frac{1}{2}$ = 65 cm^{-1}. A la même température dans la région des harmoniques, on observe deux bandes distinctes, l'une à 6405 cm^{-1} assez large et intense, l'autre à 6640 cm^{-1} moins intense (fig. IV.2.).

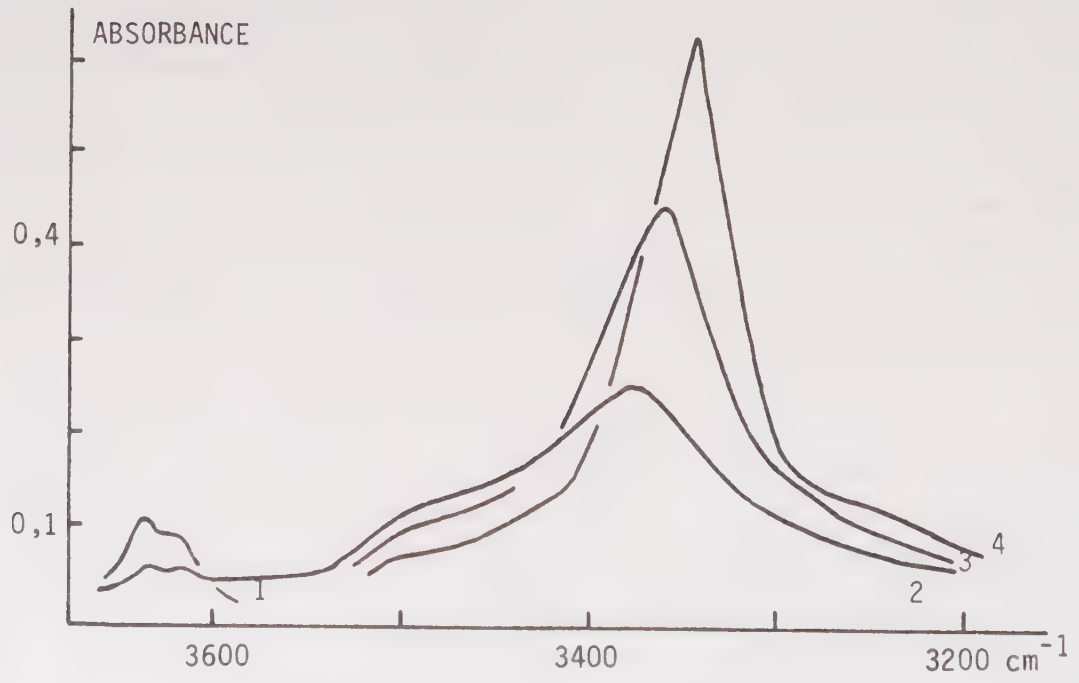


Figure IV.1. - Spectres du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,07 M; cellule : 0,183mm. Température en °C : +20(1); -100(2); -140(3) et -190(4).

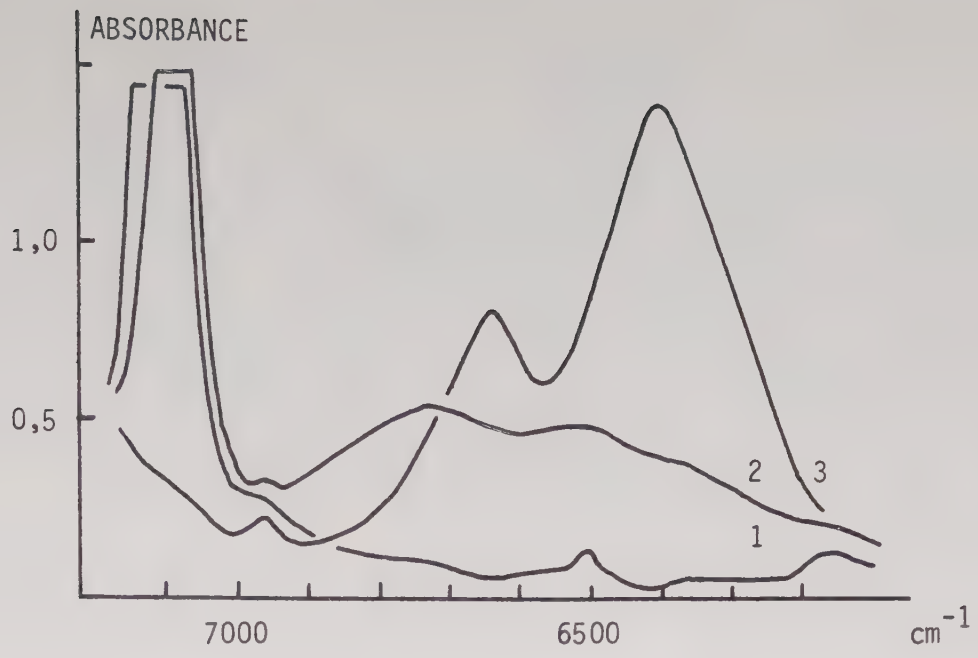


Figure IV.2. - Spectres du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 en solution dans le mélange de fréons. Concentration : 0,05 M; cellule : 8,5 cm; amplification : 10. Température en °C : +20(1); -100(2) et -190(3).

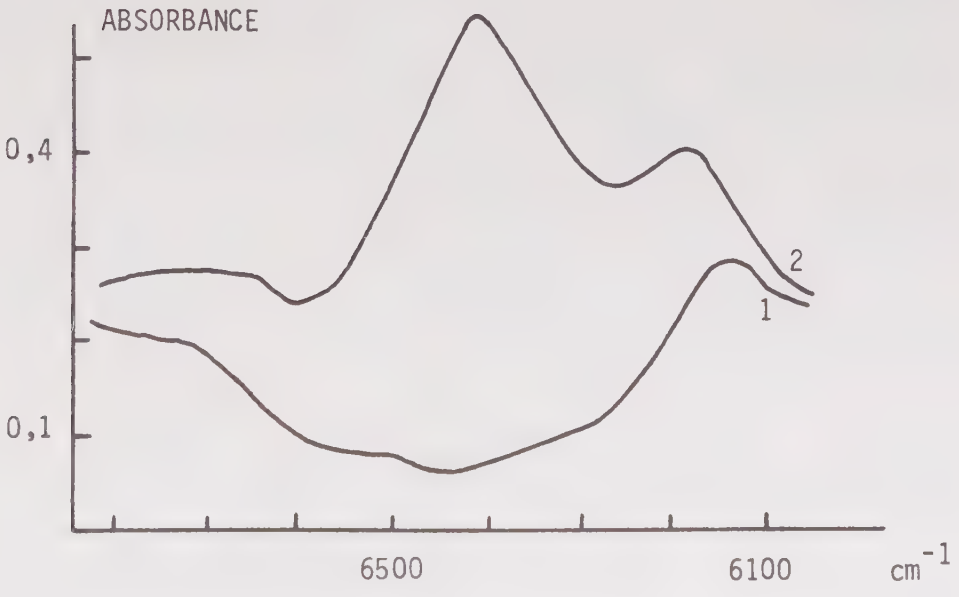


Figure IV.3. - Spectre du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 en dilution isotopique OH/OD ; solvant : mélange de fréons. Concentration totale : 0,2M dont 15% de OH . Cellule : 8,5 cm; amplification : 5. Température : +20°C(1) et -190°C(2).

IV.1.b. Discussion

Le spectre de l'absorption $\nu_{01}(OH)$ du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 à -190°C est semblable à celui de l'isopropanol (16). Il en est de même dans la région des harmoniques (16).

Si on réalise une dilution isotopique de 15% de composé OH dans le composé OD, seule subsiste la bande à 6405 cm^{-1} (fig.IV.3). On peut donc reprendre l'interprétation proposée par Asselin pour expliquer la présence de deux absorptions dans le massif $\nu_{02}(OH)$.

La bande centrée à 6640 cm^{-1} correspond à l'excitation simultanée de deux vibrateurs OH adjacents dont le nombre d'ondes ν_{01} est de 3340 cm^{-1}. L'absorption plus forte située à 6405 cm^{-1} est attribuée à l'harmonique $\nu_{02}(OH)$, ce qui donne un coefficient d'anharmonicité

$$X_{12} = 3340 - \frac{6405}{2} = 138 \text{ cm}^{-1}$$

valeur compatible avec celles trouvées par Asselin (16) pour l'iso-propanol et le ter-butanol, soit respectivement 115 et 131 cm^{-1}.

Cette absorption à 6405 cm^{-1} est, à notre avis, située à une fréquence trop élevée pour provenir d'une combinaison$\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$. En l'absence de la molécule deutériée $C_8D_{17}OH$, nous avons étudié un mélange contenant 70% en volume de triméthyl-2,2,4 pentanol-3 et 30% de fréon 11. A -40°C, les oligomères dont l'absorption se situe à 6780 cm^{-1} sont prépondérants et le fort épaulement à 6400 cm^{-1} correspond, selon nous, à la combinaison$\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$ (fig.IV.4.). Par abaissement de température, cette combinaison se déplace vers les basses fréquences comme on l'a schématisé sur la figure IV.4., tandis qu'apparaît progressivement, à plus haute fréquence, l'absorption $\nu_{02}(OH)$ du polymère.

La séparation entre $\nu_{02}(OH)$ et $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$ apparaît plus clairement encore sur le spectre du triméthyl-2,3,4 pentanol-3 (fig.IV.5). A -190°C l'absorption $\nu_{02}(OH)$ est située à 6432 cm^{-1}, ce qui donne une valeur du coefficient d'anharmonicité X_{12} = 136 cm^{-1}. La bande de double excitation est à 6677 cm^{-1}. L'épaule observée à 6325 cm^{-1} à -190°C doit alors être attribuée à la combinaison $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$; celle-ci est nettement distincte du massif OH associé à -120°C, sa fréquence étant alors de 6370 cm^{-1}.

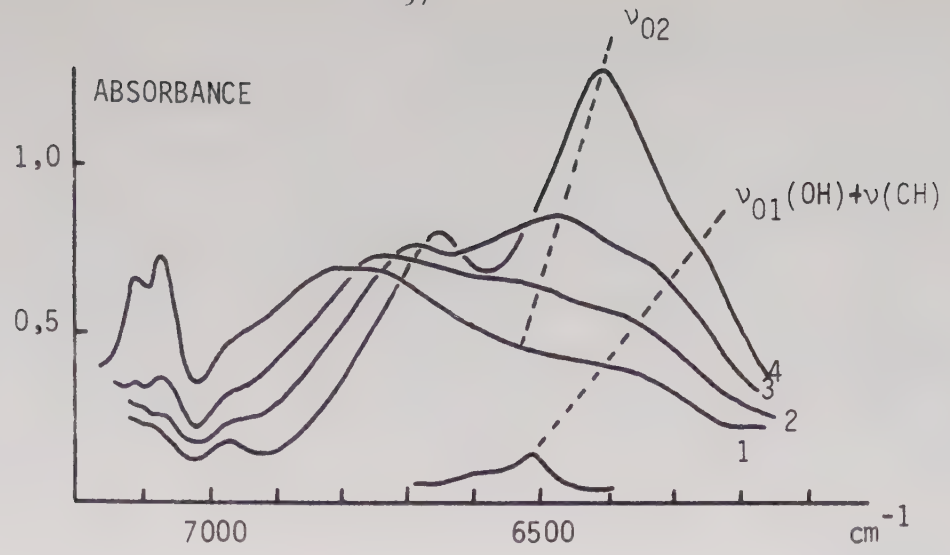


Figure IV.4. - *Spectre d'un mélange contenant 70% en volume de triméthyl-2,2,4 pentanol-3 et 30% de fréon 11. Cellule : 1 cm. Température en °C : -40(1); -80(2); -110(3) et -190(4).*

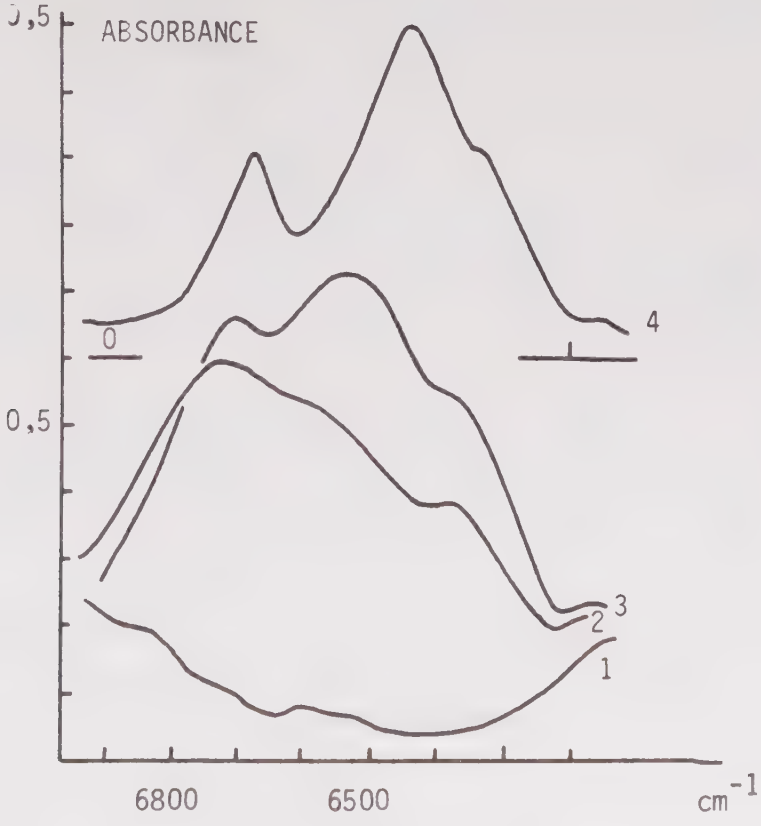


Figure IV.5. - *Spectre du triméthyl-2,3,4 pentanol-3 en solution dans le mélange de fréons ; concentration : 0,102 M. Cellule : 8,5 cm; amplification : 5 (courbes 1,2 et 3) et 2(courbe 4). Température en °C : +20(1); -100(2); -120(3) et -190(4).*

IV.2. CAS DU METHANOL

IV.2.a. Résultats expérimentaux

Sur la figure IV.6, sont reproduits les spectres de la fondamentale ν_{01}(OH) du méthanol CH_3OH, dissous dans le mélange de fréons, pour des températures comprises entre +20 et -190°C. On observe, à -190°C, une bande unique, comme pour le triméthyl-2,2,4 pentanol-3, mais plus large ($\Delta\nu\frac{1}{2}$ = 150 cm^{-1}) et de nombre d'ondes inférieur (ν = 3160 cm^{-1}).

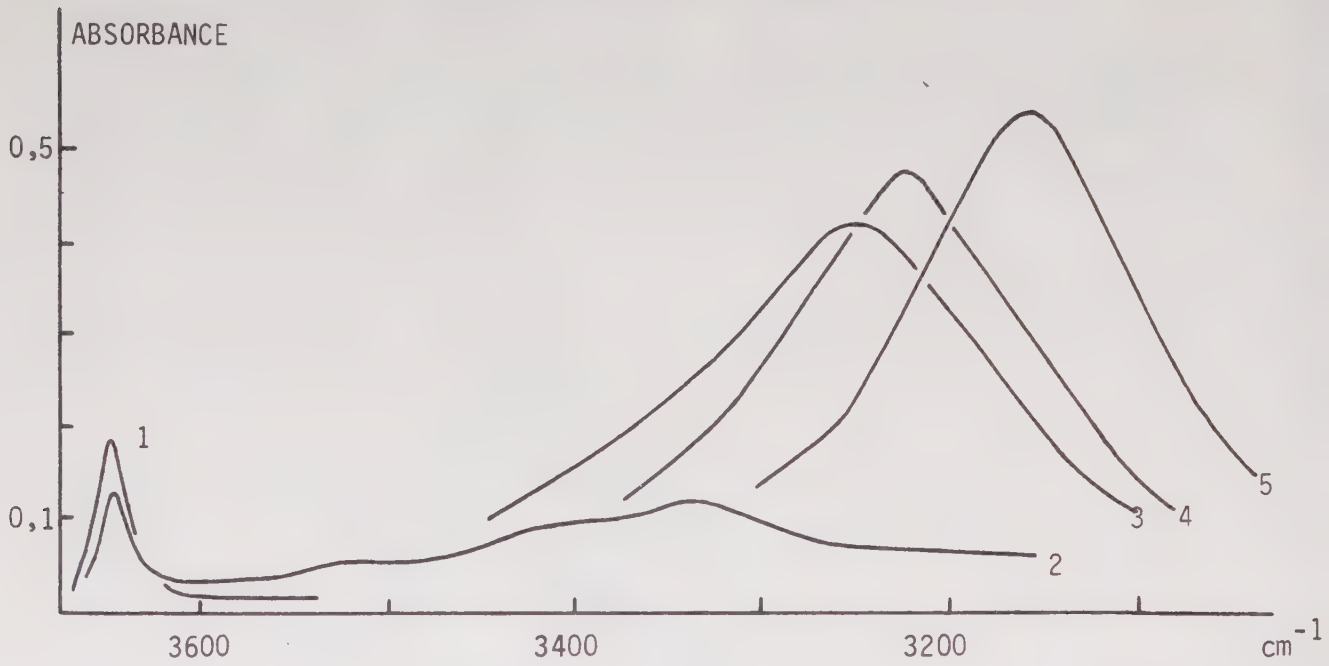


Figure IV.6. - Spectres du méthanol CH_3OH en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,02M; cellule : 0,9mm. Température en °C : +20(1); -40(2); -100(3); -140(4) et -190(5).

Dans la région des harmoniques ν_{02}(OH) le spectre du méthanol présente à la même température un massif large comportant un maximum principal à 6190 cm^{-1} accompagné d'un fort épaulement vers 6300 cm^{-1} (fig.IV.7).

Pour le méthanol CD_3OH en solution dans le mélange de fréons à -190°C, le spectre dans la région ν_{01}(OH) est identique à celui du méthanol CH_3OH; mais celui observé dans la région νO_2(OH) présente un massif large avec deux maximums distincts à 6134 et 6280 cm^{-1} et un fort épaulement à 6390 cm^{-1} (fig.IV.8.).

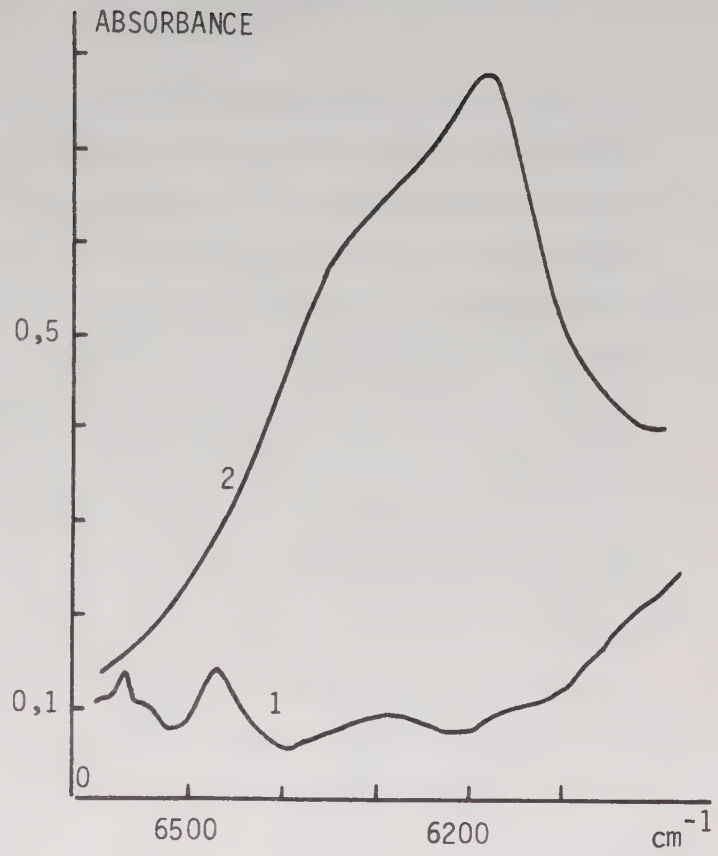


Figure IV.7. - *Spectre du méthanol CH_3OH en solution dans le mélange de fréons.*
Concentration : 0,022 M.
Cellule : 8,5 cm.
Amplification : 10.
Température en °C :
+20 (courbe 1); -190 (courbe 2).

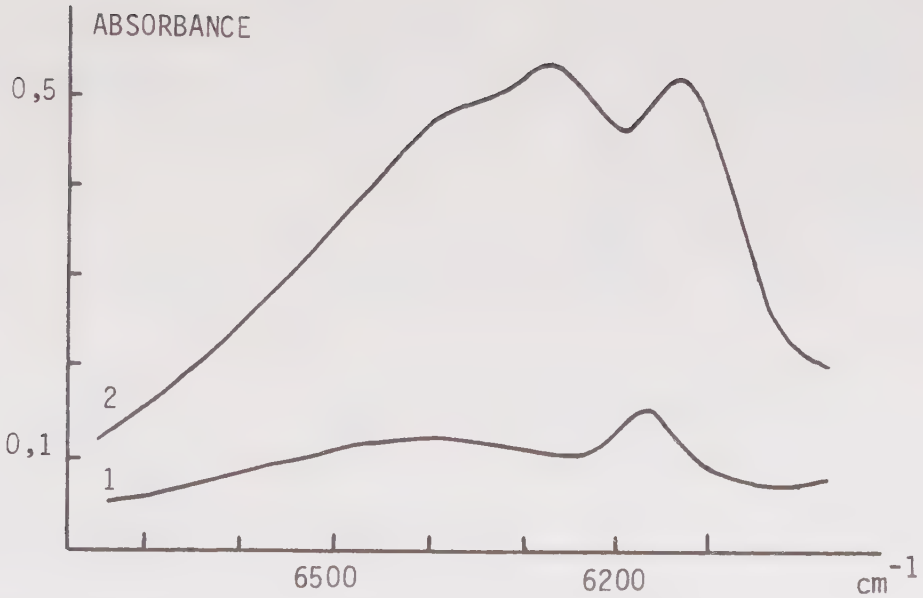
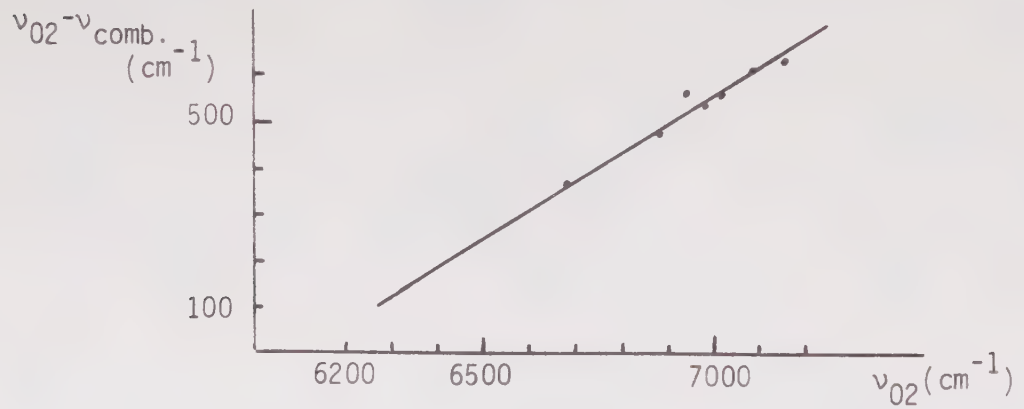


Figure IV.8. - *Spectre du méthanol CD_3OH en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,018 M. Conditions expérimentales identiques à celles de la figure IV.7.*

IV.2.b. Discussion

Le spectre de CH_3OH dans la région $\nu_{02}(OH)$ peut être interprété par analogie avec celui du triméthyl-2,2,4 pentanol-3. Le sous-maximum vers 6300 cm^{-1} correspond à une absorption provoquée par le phénomène d'excitation simultanée de deux OH voisins et la bande dont le maximum est à 6190 cm^{-1} contient l'harmonique $\nu_{02}(OH)$. Cependant, étant donné la position basse de ce maximum, il peut y avoir coïncidence entre $\nu_{02}(OH)$ et la bande de combinaison $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$. En effet, dans l'étude de l'association CH_3OH-accepteur de proton, Hadzi et coll. ont montré l'existence d'une telle bande de combinaison $\nu(OH + CH)$ dans la région $\nu_{02}(OH)$; ils ont observé en outre que l'écart entre cette bande et l'harmonique $\nu_{02}(OH)$ diminue quand la force de l'accepteur augmente (8). Comme on le voit sur la figure suivante réalisée à l'aide des nombres d'ondes publiés par Hadzi et coll. (8), l'absorption à 6190 cm^{-1} peut donc correspondre effectivement à l'enveloppe des deux bandes d'absorption $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$ et $\nu_{02}(OH)$ voisines :



L'étude du méthanol CD_3OH permet de préciser cette interprétation. En effet, sur le spectre de la figure IV.8., l'absorption à 6190 cm^{-1} fait place à une absorption à 6134 cm^{-1} qui correspond à l'harmonique $\nu_{02}(OH)$. La bande d'excitation simultanée se trouve à 6280 cm^{-1}. L'épaulement vers 6390 cm^{-1} correspondrait alors à une harmonique $\nu_{03}(CD)$. Par comparaison avec le spectre de CD_3OD, Bourdéron et Sandorfy ont montré que la bande à 6134 cm^{-1} ne peut correspondre à une autre combinaison impliquant un vibrateur CD (19). Ils ont montré en outre que l'absorption à 6280 cm^{-1} disparaît par dilution isotopique de CD_3OH dans CD_3OD (19).

IV.3 CAS DU CYCLOPENTANOL ET DE L'HYDROXYMETHYL-CYCLOHEXANE

A -190°C, les absorptions $\nu_{01}(OH)$ des molécules autoassociées de cyclopentanol et d'hydroxyméthyl-cyclohexane sont situées respectivement à 3220 et 3212 cm^{-1}; on peut remarquer que les bandes sont dissymétriques (figure IV.9). Au niveau de la première harmonique on observe, pour chaque composé, un spectre semblable à celui du méthanol, présentant un maximum principal (à 6202 cm^{-1} pour le cyclopentanol et à 6180 cm^{-1} pour l'hydroxyméthyl-cyclohexane) accompagné d'un sous-maximum du côté des hautes fréquences (figure IV.9). Ce sous-maximum disparait par dilution isotopique, ce qui prouve qu'il faut l'attribuer, là encore, à une transition simultanée. L'harmonique $\nu_{02}(OH)$ et la combinaison $\nu_{01}(OH)$ + νCH sont responsables du reste du massif.

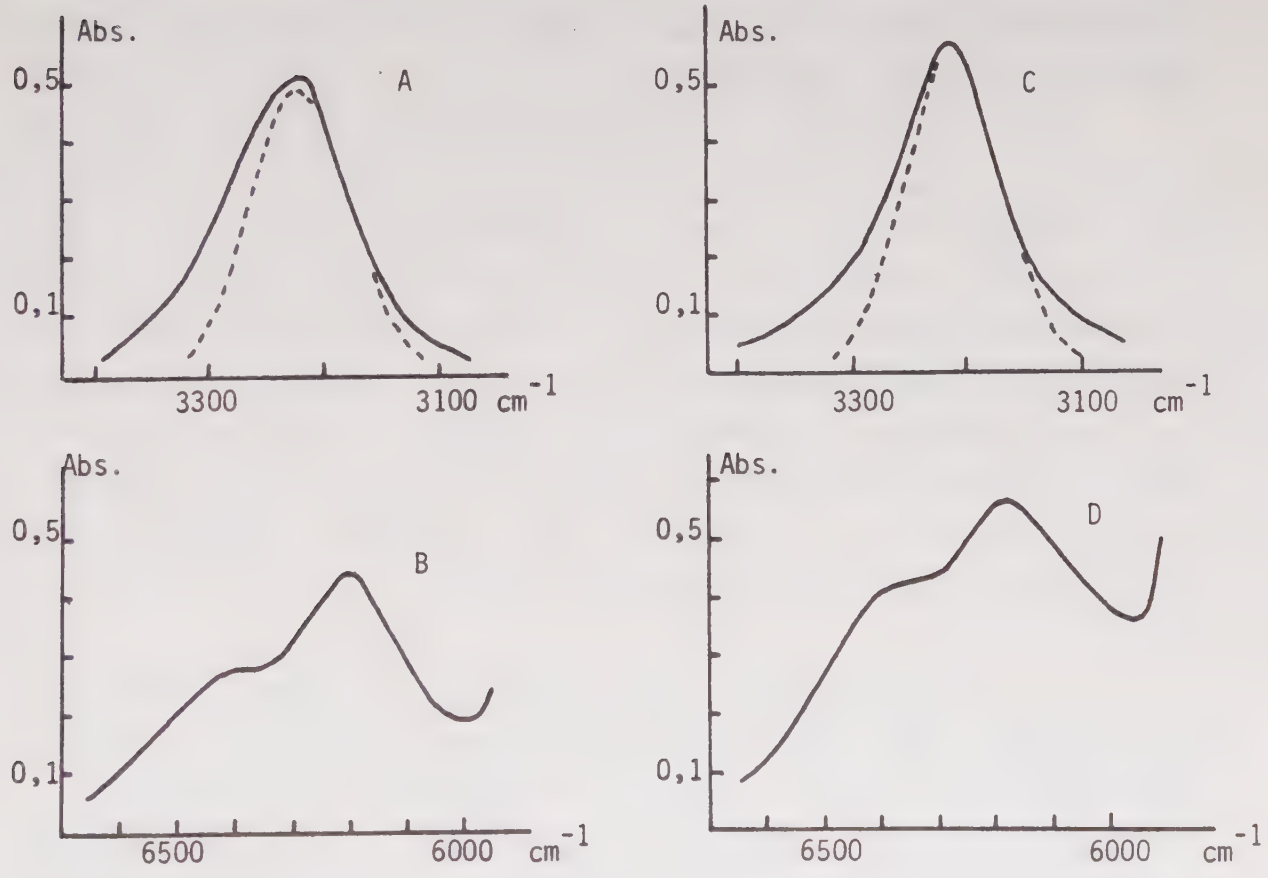


FIGURE IV.9 *Spectres du cyclopentanol (A,B) et de l'hydroxyméthyl-cyclohexane (C,D) en solution dans le mélange de fréons.*
Concentration : 0,1 M dans tous les cas. Température : -190°C.
A et C: spectres de la fondamentale $\nu_{01}(OH)$; cellule : 0,2mm
B et D: spectres de l'harmonique $\nu_{02}(OH)$; cellule : 8,5cm; amplification: 2.

IV.4. DISCUSSION GENERALE

Les spectres de tous les alcools étudiés peuvent donc s'interpréter, dans la région des harmoniques, par l'existence d'une excitation simultanée de deux vibrateurs OH voisins. Ce phénomène se traduit dans la région $\nu_{02}(OH)$ par l'apparition, à côté de la bande due à la première harmonique, d'une deuxième bande d'absorption plus ou moins distincte, qui disparaît par dilution isotopique ; dans la région $\nu_{01}(OH)$, une seule bande d'absorption apparaît en général.

Pour les phénols nous avons mis en évidence un couplage entre les vibrateurs OH des multimères, qui se traduit par l'existence de deux vibrations de valence. Celles-ci apparaissent nettement au niveau de la fondamentale, mais leur mise en évidence dans la région de la première harmonique est malaisée.

Des phénomènes de couplage semblables ont été observés pour des alcools sous d'autres états physiques. En effet, on a déjà vu que pour le méthanol à l'état cristallisé à -183°C, Falk et Whalley ont observé un dédoublement d'environ 100 cm^{-1} pour la vibration fondamentale de valence des hydroxyles associés (43). Ils expliquent cet éclatement en considérant que seule intervient la symétrie C_{2v} de la chaîne polymérique : les deux vibrations de symétrie A_1 et B_1 sont des mouvements en phase et en opposition de phase des vibrateurs OH liés dans la chaîne (43). Jakobsen et coll. interprètent de la même façon l'écart de 105 cm^{-1} observé entre les composantes du massif OH associé pour des monocristaux de n-décanol et d'éthanol (44,45).

Jusqu'à présent, aucun phénomène de couplage n'a été mis en évidence pour des alcools autoassociés en solution. Mais des résultats intéressants ont été obtenus récemment pour des alcools liquides, dans lesquels existent aussi des chaînes polymères (62,63). C. et J.P. Perchard ont étudié quelques alcools primaire, secondaire et tertiaire, dont le méthanol et l'isopropanol à l'état liquide, par spectroscopie Raman dans la région de valence $\nu_{01}(OH)$, entre +20 et -100°C (64). Dans tous les cas ces auteurs observent le même phénomène : les bandes OH ou OD sont constituées de deux composantes séparées par 100 et 40 cm^{-1} respectivement, la composante haute fréquence étant fortement polarisée et l'autre dépolarisée. L'existence de chaînes polymères est ainsi confirmée, parce qu'il n'y a pas discontinuité dans la structure de la bande OH en passant du

liquide au cristal, parce que par dilution iostopique C. et J.P. Perchard observent aussi une bande unique à une fréquence intermédiaire entre celles des deux composantes des alcools purs, et parce que le dédoublement se produit aussi pour la vibration CO du méthanol (64).

Signalons que pour les multimères de l'acide fluorhydrique gazeux on explique également par un couplage le massif à deux composantes observé sur le spectre infrarouge dans la région de la vibration de valence ν_{01}(FH) (65).

Compte tenu de ces résultats et de l'interprétation que nous avons proposée pour le phénol et les phénols substitués en solution, il semblerait logique d'admettre que, dans les alcools polymériques en solution à basse température, puissent se produire aussi des phénomènes de couplage entre vibrateurs OH voisins, conduisant à des types de mouvements d'élongation différents, la bande fondamentale unique observée en infrarouge pouvant être l'enveloppe des bandes d'absorption correspondant à ces mouvements.

Dans cette optique, faut-il considérer que la bande dite d'excitation simultanée correspond à l'une des harmoniques ou à une combinaison des bandes fondamentales ? Pour répondre à cette question, il faut d'une part rappeler la règle de sélection qui gouverne l'apparition des combinaisons, d'autre part, revenir sur la théorie de l'excitation simultanée introduite par Hooge et Ketelaar (66) et reprise par Asselin pour les alcools autoassociés (16).

IV.4.a. Couplage entre vibrateurs OH

Considérons pour plus de simplicité une chaîne infinie comme pour les alcools cristallisés. Les vibrations symétrique et antisymétrique sont définies dans l'élément de chaîne ...O-H...O-H... par les coordonnées normales q_s et q_a; à chaque coordonnée normale est associée une fonction d'onde, soit Ψ_s et Ψ_a respectivement. Une combinaison des deux vibrations normales apparaîtra dans le spectre infrarouge si le moment de transition :

$$\int \Psi_{s(v=0)} \; \Psi_{a(v=0)} \; |M| \; \Psi_{s(v=1)} \; \Psi_{a(v=1)} \, d\tau$$

est différent de zéro. C'est le cas pour les oscillateurs anharmoniques. Si les oscillateurs sont harmoniques du point de vue mécanique, il faut que le moment dipolaire puisse se mettre sous la forme d'une série de Taylor :

$$M = M_e + \sum_{i=a,s} \{ \left(\frac{\partial M}{\partial q_i}\right)_e q_i + \left(\frac{\partial^2 M}{\partial q_i^2}\right)_e q_i^2 + \ldots \} + \left(\frac{\partial^2 M}{\partial q_a \partial q_s}\right) q_a q_s + \ldots .$$

ce qui fait apparaître des termes d'anharmonicité électrique. M est ici le moment dipolaire de l'élément ...O-H...O-H...

La non-nullité du dernier terme entraîne l'apparition de la combinaison de q_a et de q_s, celle des termes en

$$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial q_i^2}\right)_e$$

conduit à l'apparition de la première harmonique des vibrations symétrique et antisymétrique.

IV.4.b. Transition simultanée

Nous reprenons ici la théorie de Hooge et Ketelaar (66). Les auteurs considèrent deux oscillateurs harmoniques en interaction dans une position donnée. La fonction potentielle du système s'écrit :

$$V = \frac{1}{2} k_1 x^2 + \frac{1}{2} k_2 y^2 + V_{int}$$

x et y sont les coordonnées normales des vibrateurs en interaction. V_{int} est le potentiel d'interaction. ν_x et ν_y désigneront alors les fréquences correspondant à x et y.

Les transitions permises sont données par les valeurs non nulles du moment de transition :

$$\int \Psi_{\text{état initial}} \left|M\right| \Psi_{\text{état final}} \, d\tau$$

M est ici le moment dipolaire total des molécules en interaction.

Pour l'état initial, les auteurs utilisent les deux nombres quantiques a et b; a pour la partie de Ψ qui dépend de x, b pour celle qui dépend de y et pour l'état final les nombres quantiques c et d; c pour la partie de Ψ qui dépend de x, d pour celle qui dépend de y.

Le moment dipolaire est développé en série de Taylor :

$$M = M_e + \left(\frac{\partial M}{\partial x}\right) e^x + \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right) e^y + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x^2}\right) e^{x^2} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 M}{\partial y^2}\right) e^{y^2} + \left(\frac{\partial^2 M}{\partial x \partial y}\right) xy + \ldots$$

Cette expression est introduite dans le moment de transition qui est alors différent de zéro pour les valeurs suivantes de a, b, c et d :

$M_e \int \Psi_x^a \Psi_x^c \int \Psi_y^b \Psi_y^d$ $\quad a = c \quad b = d$ pas de transition

$\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right) e \int \Psi_x^a . x . \Psi_x^c \int \Psi_y^b \Psi_y^d$ $\quad a = c \pm 1 \quad b = d$ fondamentale de fréquence ν_x

$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right) e \int \Psi_x^a \Psi_x^c \int \Psi_y^b . y . \Psi_y^d$ $\quad a = c \quad b = d \pm 1$ fondamentale de fréquence ν_y

$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x^2}\right) e \int \Psi_x^a . x^2 . \Psi_x^c \int \Psi_y^b \Psi_y^d$ $\quad a = c \pm 2 \quad b = d$ harmonique de ν_x

$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x^2}\right) e \int \Psi_x^a \Psi_x^c \int \Psi_y^b . y^2 . \Psi_y^d$ $\quad a = c \quad b = d \pm 2$ harmonique de ν_y

$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x \partial y}\right) e \int \Psi_x^a . x . \Psi_x^d \int \Psi_y^b . y . \Psi_y^d$ $\quad a = c \pm 1 \quad b = d \pm 1$ transition simultanée $\nu_x \pm \nu_y$

Les auteurs montrent ensuite que le terme $\left(\frac{\partial^2 M}{\partial x \partial y}\right)$ n'est pas nul parce qu'il résulte de l'interaction entre les deux molécules : en particulier l'une des molécules induit dans l'autre un moment dipolaire (66).

IV.4.c. Comparaison

La comparaison entre les deux raisonnements montre qu'ils sont identiques. En effet dans les deux cas, on considère le moment dipolaire du complexe et dans les deux cas la dérivation du moment dipolaire se fait par rapport aux coordonnées normales du complexe. Il est certes important de remarquer que, dans l'un des cas, chacune des deux coordonnées normales est plus spécifique à l'une des composantes du complexe tandis que, dans l'autre cas, chaque coordonnée normale met en jeu les deux composantes du complexe; mais ceci n'ôte rien à l'identité fondamentale des deux raisonnements.

L'opposition qui a pu naître entre combinaison des vibrations en phase et en opposition de phase d'une part et excitation simultanée d'autre part (19,64) vient du fait que l'on a jusqu'à présent réservé le terme de combinaison aux vibrations internes d'une même molécule, tandis que l'on a introduit la notion d'excitation simultanée pour expliquer, sur le spectre infrarouge de mélanges gazeux (67,68) ou liquides (69), la présence de bandes dont la fréquence est la somme ou la différence des fréquences de bandes des deux constituants ne formant pas cependant des complexes spécifiques ; par exemple : $O_2 + CO_2$, $Br_2 + CS_2$ ... (67-70).

Dans le cas de complexes spécifiques tels ceux formés par deux vibrateurs liés par pont d'hydrogène, il est équivalent de parler d'excitation simultanée des deux composantes du complexe ou de la combinaison des deux vibrations internes du complexe. Nous pourrions conserver à ce phénomène le nom d'excitation simultanée, mais il faudrait alors distinguer entre transition simultanée simple (sans couplage) et transition simultanée avec couplage. Nous préférons dans le second cas parler de combinaison des vibrations internes du complexe.

La transition simultanée simple concerne, outre les mélanges gazeux ou liquides déjà cités, les molécules associées par liaison hydrogène par l'intermédiaire de deux vibrateurs dont les fréquences de vibration sont assez différentes. La transition simultanée donnera alors une absorption dont la fréquence est la somme des fréquences des vibrateurs en interaction. C'est ce qui a été observé en particulier par A. Burneau, par exemple dans le complexe $CD_3OH...NCCD_3$ pour lequel il observe une bande à 5808 cm^{-1} qui est la somme $\nu(OH) + \nu(CN)$; la valeur calculée étant de 5814 cm^{-1} (11).

Notons que dans ces cas, lorsqu'il y a dans le mélange l'un des composants en excès (solution binaire où l'un des composants est le solvant), il peut y avoir excitation simultanée entre le complexe et les molécules de la couche de solvatation (11).

La transition simultanée avec couplage que nous appellerons combinaison des vibrations internes du complexe, concerne les molécules autoassociées par l'intermédiaire de deux vibrateurs identiques. La fréquence de l'absorption correspondante est la somme des fréquences des vibrations fondamentales diminuée ou augmentée d'une constante de couplage. C'est ce cas qu'il faut considérer ici.

La présence d'une bande de "transition simultanée" constitue donc pour nous, une preuve indirecte de l'existence au niveau fondamental d'au moins deux vibrations de valence ν(OH) pour les vibrateurs OH auto-associés.

Une autre preuve indirecte peut être apportée par la dilution isotopique. On s'attend en effet à ce que les bandes infrarouges soient sensibles à la dilution isotopique. C'est ce qui se passe effectivement pour le cyclopentanol et l'hydroxyméthylcyclohexane, dont les bandes ν_{01}(OH) associées remontent d'une vingtaine de cm^{-1} tout en devenant pratiquement symétriques (fig.IV.11). La fréquence ν_{01}(OH) du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 est inchangée, mais la bande devient aussi symétrique tandis que sa demi-largeur augmente ($\Delta\nu\ \frac{1}{2}$ = 85 cm^{-1}) (fig.IV.12.). Le spectre du méthanol n'est pratiquement pas affecté par dilution isotopique (19).

La seule preuve expérimentale directe pourrait être obtenue à l'aide de la spectroscopie Raman. Mais on se heurte à des difficultés qui tiennent à la faiblesse de l'intensité des vibrations OH en diffusion. Il faut donc opérer avec des solutions concentrées et sur des composés deutériés sur les CH car les vibrations νCH voisines sont intenses et masquent les vibrations νOH. A ce jour, seul le spectre de l'isopropanol C_3D_7OH a pu être obtenu (*) jusqu'à une température proche de celle de l'azote liquide (-170°C). On observe effectivement deux composantes à 3170 et 3290 cm^{-1}. Cependant, la bande infrarouge correspondante, qui a son maximum à 3218 cm^{-1} n'est pas assez large ($\Delta\nu\ \frac{1}{2}$ = 90 cm^{-1}) (16), pour qu'on puisse admettre qu'elle est l'enveloppe de deux bandes correspondant aux deux raies Raman. On peut donc considérer qu'il y a une vibration active en infrarouge et deux vibrations actives en Raman, ce qui prouve l'existence d'un centre de symétrie et apporte un élément nouveau dans le problème posé par la structure des multimères d'alcools en solution.

(*) Nous tenons à remercier M. Perchard pour l'enregistrement de ce spectre.

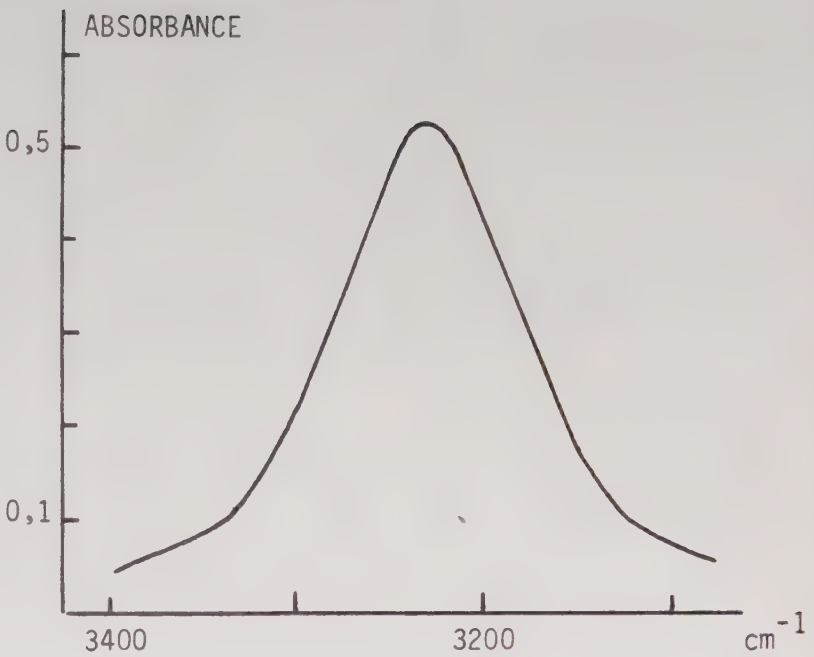


Figure IV.10. - Spectre de l'hydroxymétyl-cyclohexane en dilution isotopique. Concentration totale : 0,11M, dont 10% de composé OH. Température : -190°C Solvant : mélange de fréons. Cellule : 0,57mm.

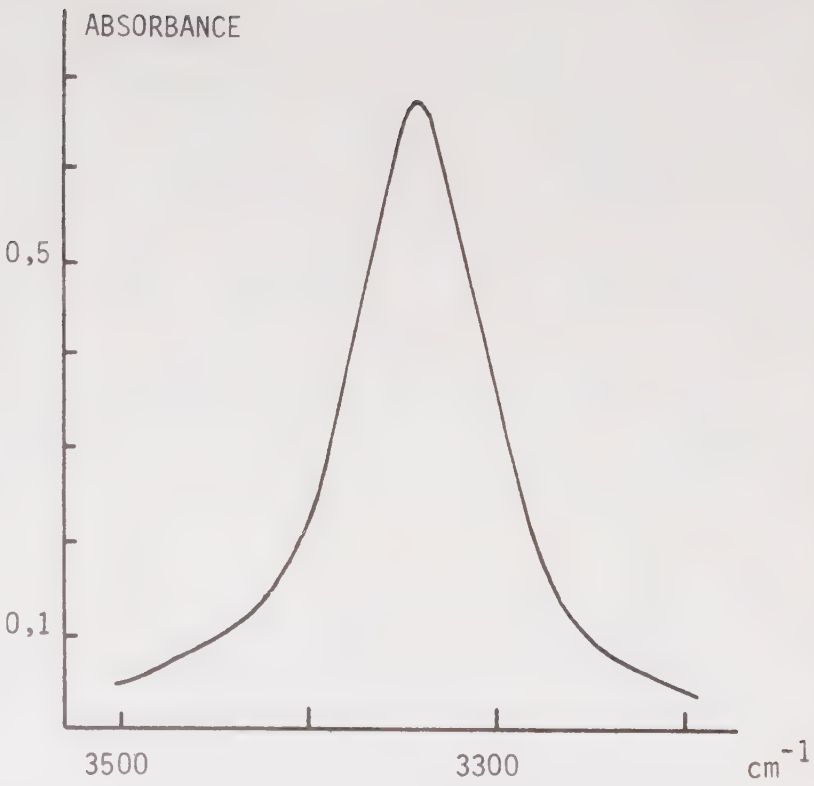
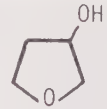
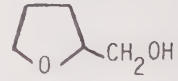
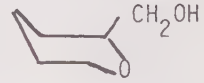


Figure IV.11. - Spectre du triméthyl-2,2,4 pentanol-3 en dilution isotopique. Concentration totale : 0,071M, dont 15% de composé OH. Température : -190°C. Solvant : mélange de fréons. Cellule : 0,57 mm.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'AUTOASSOCIATION D'ETHER-ALCOOLS

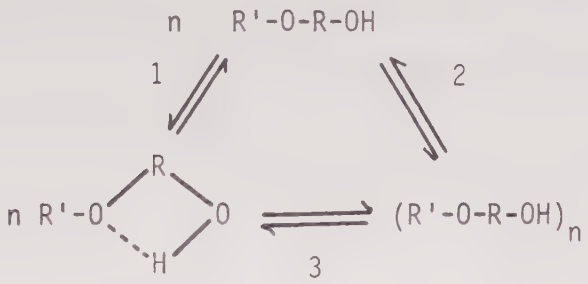
TABLEAU V.I

Composé	formule	$\nu(OH)_{libre}$	$\nu(OH)_{chélaté}$	Références
Hydroxy-3 tétrahydrofuranne		3625 3628 3624	3601 - 3599	71 72 73
Hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne		3635 -	3598 3600	71 72
Hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne		3638 -	3600 3597	71 72
Méthoxy-2 éthanol-1	$CH_3 - O - CH_2 - CH_2 - OH$	3641 3645	3610 3615	74 75
Méthoxy-3 butanol-1	$CH_3 - CH(OCH_3) - CH_2 - CH_2 - OH$	3637	3532	(*)
Méthoxy-4 butanol-1	$CH_3O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$	3640 3645	3460 3465	74 75
Méthoxy-5 pentanol-1	$CH_3O - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$	3641	3500	74

(*) Présent travail. Valeurs proches de celles trouvées pour le méthoxy-3 propanol-1 ; 3641-3554 (74) et 3644-3558 (75).

Les molécules que nous allons étudier dans ce chapitre contiennent à la fois un groupe hydroxyle et une fonction éther-oxyde; la liste en est donnée dans le tableau V.1. Dans la suite nous les désignerons par la formule générale R'-O-R-OH,R' et R étant liés par une liaison covalente pour les éther-alcools cycliques.

Les spectres infrarouges de ces molécules, dissoutes dans un solvant inerte à une concentration suffisamment faible pour éviter toute autoassociation, ont déjà été analysés dans la région de valence ν_{01}(OH) (71-75). Deux bandes d'absorption caractéristiques des vibrations de valence OH ont généralement été observées : l'une provient d'hydroxyles libres et l'autre, plus large, située à une fréquence inférieure correspond aux fonctions hydroxyles engagées dans une liaison hydrogène intramoléculaire. Ceci traduit l'existence de l'équilibre 1 :



La différence de fréquence $\Delta\nu$ entre bande libre et bande chélatée est fonction des positions relatives des sites accepteur et donneur, c'est-à-dire de la longueur de R pour les éther-alcools linéaires et de la position du groupe hydroxyle sur le cycle pour les éther-alcools cycliques (tableau V.1). Cette différence $\Delta\nu$ est généralement inférieure à celle que l'on mesure dans le cas des liaisons hydrogènes intermoléculaires (équilibre 2). De ce fait, en augmentant la concentration, on observe simultanément la bande chélatée et la bande autoassociée. Nous nous proposons d'étudier l'autoassociation de ces composés en suivant l'évolution des spectres dans les régions de valence ν_{01}(OH) et ν_{02}(OH) en fonction d'un abaissement progressif de la température. Nous décrirons d'abord les spectres des éther-alcools cycliques, pour lesquels la différence de fréquence $\Delta\nu$(chel) est la plus faible, puis ceux des éther-alcools linéaires. La discussion constituera la troisième partie de ce chapitre.

V.1. ETHER-ALCOOLS CYCLIQUES

V.1.a. Hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne

On sait que l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne existe essentiellement sous forme chélatée, la bande OH étant alors située à 3600 cm^{-1} lorsque le soluté est dissous dans le tétrachlorure de carbone (tableau V.I.). Lorsque le composé est dissous dans le mélange de fréons, la bande OH chélatée est située à 3610 cm^{-1}. A la concentration à laquelle nous opérons (0,142 M), il y a déjà autoassociation à 20°C, qui se traduit par une absorption à 3480 cm^{-1}, absorption dissymétrique du côté des basses fréquences (fig.V.1). Lorsqu'on abaisse la température, la bande est déplacée vers les basses fréquences, la dissymétrie se confirme et à -190°C, on observe deux maximums distincts à 3405 et 3340 cm^{-1} (fig.V.1, courbe 6).

Si on dilue la solution par un facteur 10, on obtient le même spectre à -190°C. L'utilisation d'un mélange isotopique OH/OD dans un rapport 10/90 est également sans influence sur le spectre obtenu à -190°C.

Si on change de solvant, en remplaçant le mélange de fréons par le mélange fréon 11/méthylcyclohexane, on observe encore un massif à deux composantes, mais à plus basse fréquence et moins bien résolu : la composante haute fréquence se situe à 3375 cm^{-1} et celle à basse fréquence vers 3320 cm^{-1} (fig.V.1,courbe 7). Nous faisons correspondre ces deux maximums à ceux observés précédemment, la différence de fréquence provenant de l'influence du solvant.

Au niveau de la première harmonique (fig.V.2) l'allure du massif $\nu_{02}(OH)$ associé varie peu jusqu'à -140°C. On observe deux maximums qui, à -100°C, sont situés à 6600 cm^{-1} et à 6350 cm^{-1} : le premier est l'harmonique de la fondamentale située, à cette température, à 3420 cm^{-1}, le second peut correspondre à une vibration de combinaison $\{\nu OH + \nu CH_2\}$. A -190°C, on obtient un massif mieux résolu à quatre maximums : 6560, 6425, 6375, 6270 cm^{-1}. Nous proposons de faire correspondre les deux premiers maximums aux harmoniques des bandes observées à 3405 et 3340 cm^{-1}, et les deux seconds aux combinaisons $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH_2\}$.

Si on concentre la solution jusqu'à 8 M, le spectre, au niveau de la première harmonique, ne change pas. La dilution isotopique OH/OD n'a non plus aucune influence dans cette région.

Notons enfin, qu'à -190°C, dans les régions $\nu_{01}(OH)$ et $\nu_{02}(OH)$, les spectres sont très différents de ceux observés pour l'hydroxyméthyl-2 cyclohexane, molécule de géométrie très voisine.

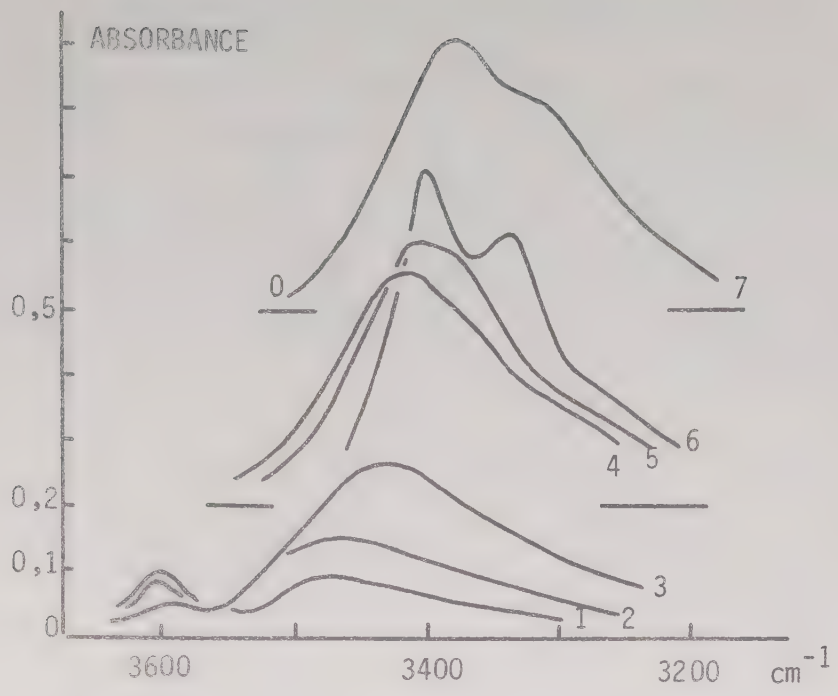


Figure V.1. - Spectres de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne.
Courbes 1 à 6 : en solution dans le mélange de fréons ; concentration : 0,142M; cellule : 0,15 mm.
Courbe 7 : en solution dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane; concentration : 0,10M; cellule : 0,20 mm.
Température en °C : +20(1); -20(2); -60(3); -100(4); -140(5); -190(6,7).

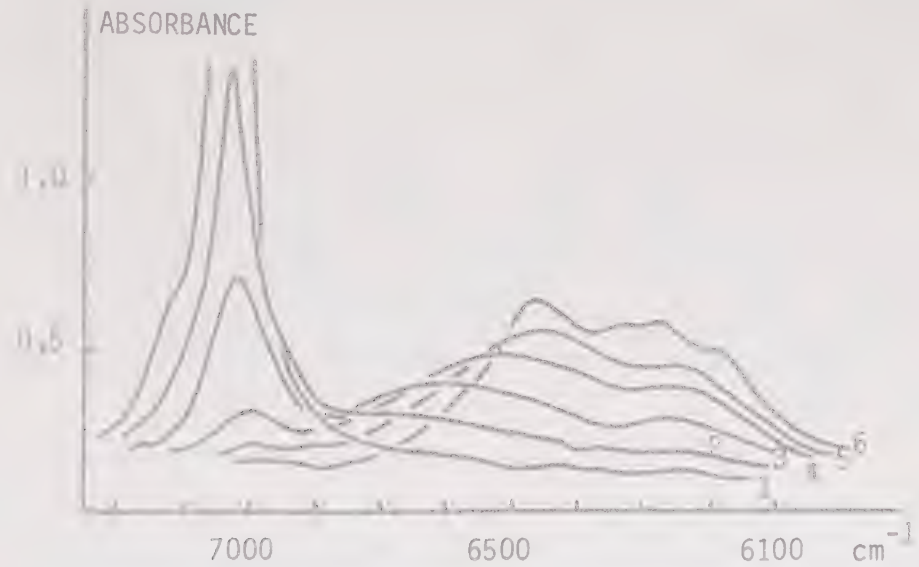
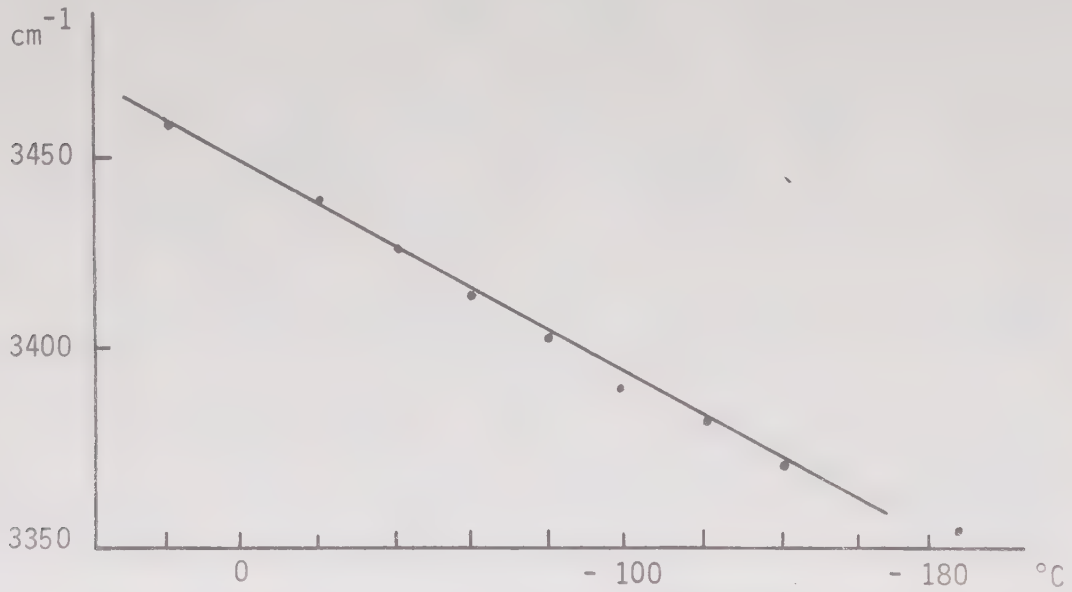


Figure V.2. - Spectres de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,142 M; cellule : 8,5 cm; amplification :2. Température en °C : +20(1); -20(2); -60(3); -100(4); -140(5); -190(6).

V.I.b. Hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne

Là aussi, à 20°C, la forme prépondérante est la forme chélatée dont la présence se traduit par une absorption à 3612 cm^{-1} lorsque le composé est dissous dans le mélange de fréons. La bande correspondant aux molécules autoassociées apparaît à 3460 cm^{-1} (fig.V.3.). Un abaissement progressif de la température jusqu'à -190°C nous permet de suivre l'évolution de cette bande; l'abaissement de fréquence est une fonction linéaire de la température :



Quelle que soit la température, cette absorption présente une nette dissymétrie du côté des basses fréquences, ce qui dénote la présence d'une seconde bande. Celle-ci apparaît mieux sous forme d'épaule vers 3275 cm^{-1}, si on utilise comme solvant le mélange fréon 11/méthyl-cyclohexane à -190° : le maximum principal étant alors à 3350 cm^{-1} (fig.V.3. courbe 7).

Comme dans le cas précédent, lorsque le composé est dissous dans le mélange de fréons, le spectre n'est pas modifié si on utilise une solution plus diluée (0,01 M) ou un mélange isotopique OH/OD à 10% en OH.

Dans le domaine de la première harmonique, à toutes les températures, nous observons un massif à deux maximums. L'un varie de 6660 cm^{-1} à -60°C, à 6450 cm^{-1} à -190°C. L'autre maximum vers 6350 cm^{-1} bouge peu, mais ceci résulte de la superposition avec une bande faible située vers 6325 cm^{-1} à 20°C (fig.V.4.). Notons que là aussi une dilution isotopique est sans influence sur le spectre obtenu à -190°C.

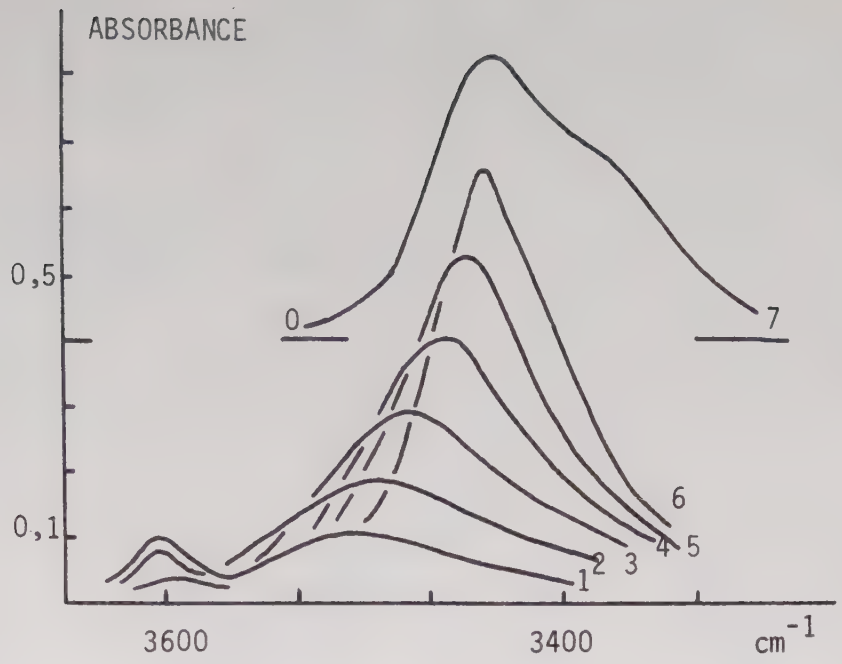


Figure V.3. - *Spectres de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne.*
Courbes 1 à 6 : en solution dans le mélange de fréons ;
concentration : 0,128 M; cellule : 0,15 mm.
Courbe 7 : en solution dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane;
concentration : 0,10 M; cellule : 0,20 mm.
Température en °C : +20(1);-20(2);-60(3);-100(4);-140(5);-190(6,7).

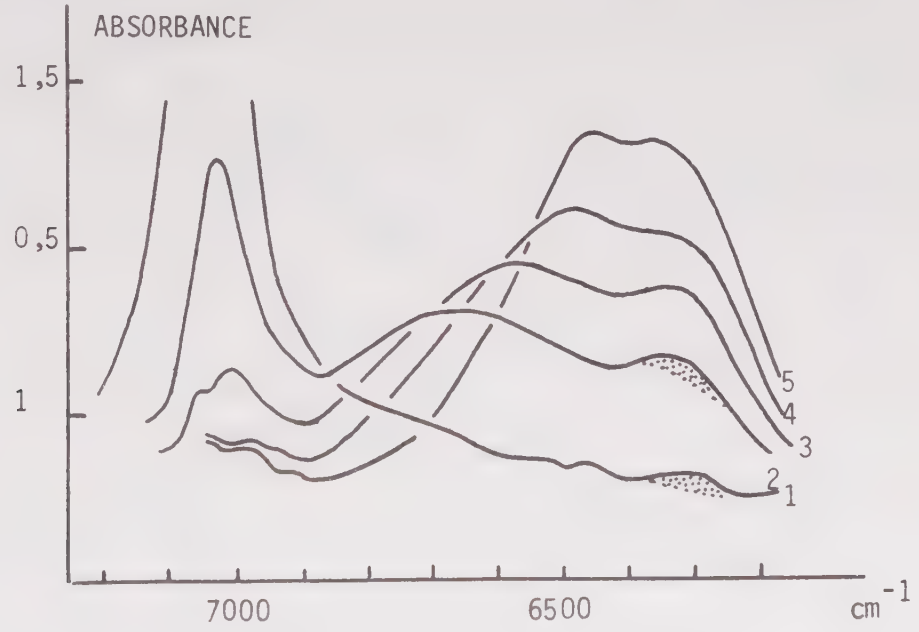


Figure V.4. - *Spectres de l'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,128 M; cellule : 8,5 cm; amplification :5. Température en °C : +20(1); -60(2); -100(3); -140(4) et -190(5).*

V.1.c. Hydroxy-3 tétrahydrofuranne

Contrairement aux deux composés précédents, la molécule d'hydroxy-3 tétrahydrofuranne est peu chélatée.

Dans la région ν_{OI}(OH) la bande libre prépondérante est à 3625 cm^{-1} lorsque ce composé est dissous dans le tétrachlorure de carbone (tableau V.1.). Pour la solution dans le mélange de fréons, la bande libre apparaît à 3635 cm^{-1} à 20°C. L'évolution du spectre en fonction de la température est plus complexe que dans les deux cas précédents (fig.V.5.). Jusqu'à -100°C, on observe un massif large qui se déplace régulièrement vers les basses fréquences lorsque la température décroît. A -100°C deux maximums se dessinent, l'un vers 3375 cm^{-1}, l'autre à 3300 cm^{-1}. Ce dernier devient prépondérant à -140°C. Mais à -190°C, on observe un nouveau maximum à 3325 cm^{-1} accompagné d'une épaule vers 3250 cm^{-1} (fig.V.5.).

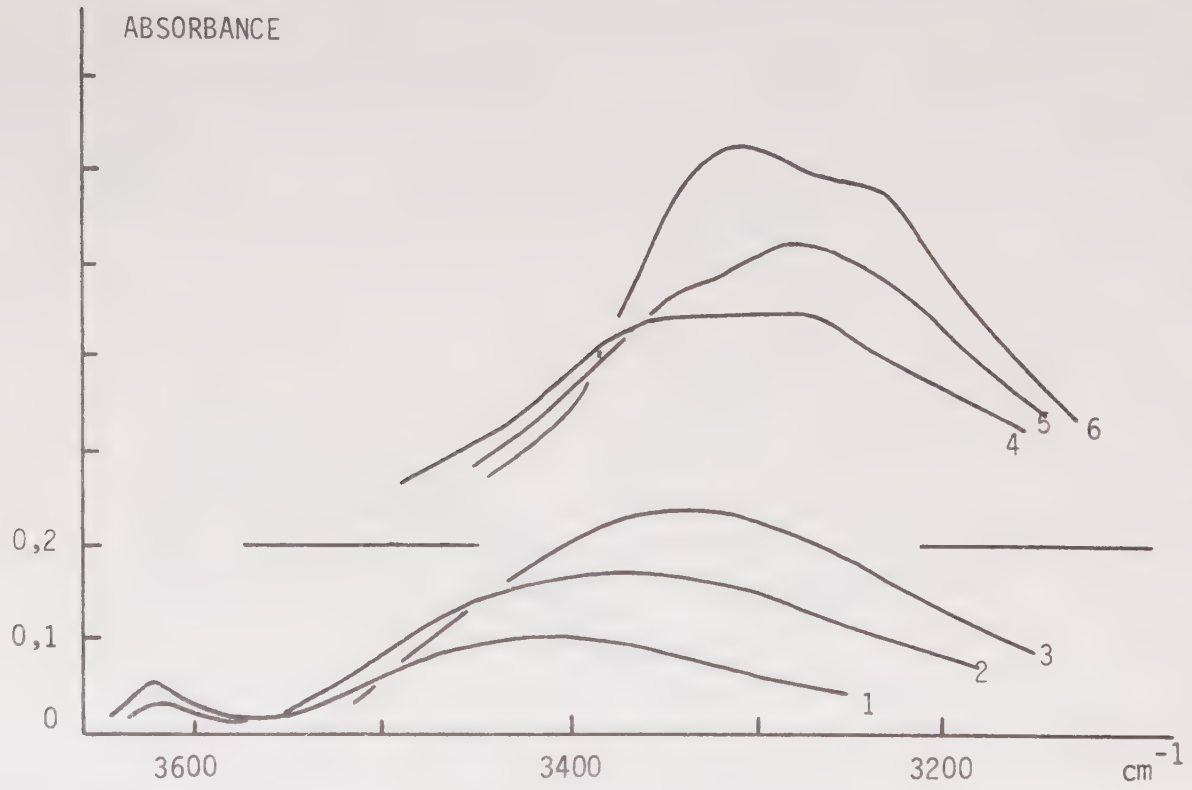


Figure V.5. - Spectres de l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne en solution dans le mélange de fréons. Concentration : 0,08 M; cellule : 0,25 mm. Température à °C : +20(1); -20(2); -60(3); -100(4); -140(5) et -190(6).

Si on dissout l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne dans le mélange fréon11/méthylcyclohexane, l'évolution est différente (figure V.6): dès -40°C deux maximums sont visibles vers 3400 et 3325 cm^{-1}. Lorsque la température

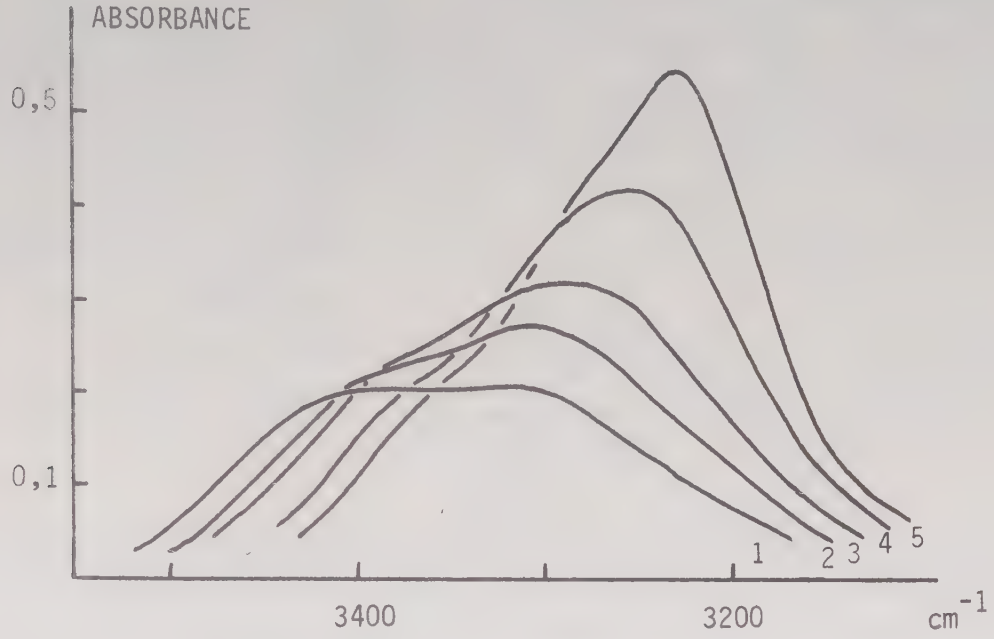
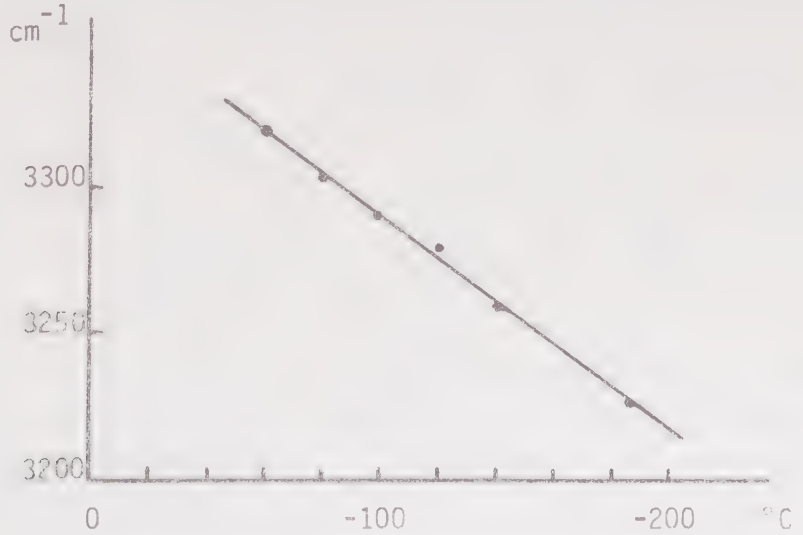


FIGURE V.6 *Spectres de l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne en solution dans le mélange fréon11/méthylcyclohexane.*
Concentration: 0,107 M; cellule: 0,20mm.
Température en °C: -40(1); -80(2), -100(3); -140(4) et -190(5).

diminue, l'intensité de la composante basse fréquence du massif croît régulièrement, tandis que sa fréquence décroît tout aussi régulièrement :



Par contre, il n'y a pas de changements notables sur les spectres lorsqu'on étudie, dans le mélange de fréons, une solution plus diluée ou un mélange isotopique OH/OD (fig.V.7).

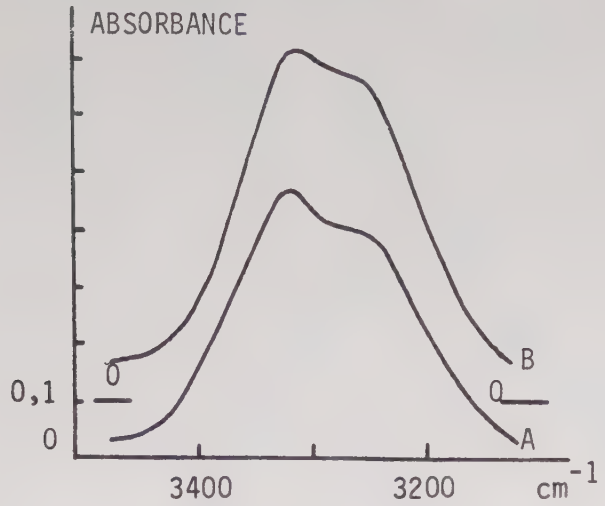


Figure V.7. - Hydroxy-3 tétrahydrofuranne en solution dans le mélange de fréons. Température : -190°C.
A - Concentration 0,011 M; cellule : 1,55 mm.
B - Dilution isotopique OH/OD Concentration totale : 0,21 M dont 10% de OH. Cellule : 0,57 mm.

Le spectre de la première harmonique de l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne est représenté sur la figure V.8. L'allure du massif associé et son évolution en fonction de la température rappellent plus le cas du méthanol par exemple, que celui des deux éther-alcools précédents : à -190°C, on observe un maximum à 6280 cm^{-1} et une dissymétrie du côté des hautes fréquences. Cependant, la dilution isotopique n'a encore pas d'influence sur le spectre.

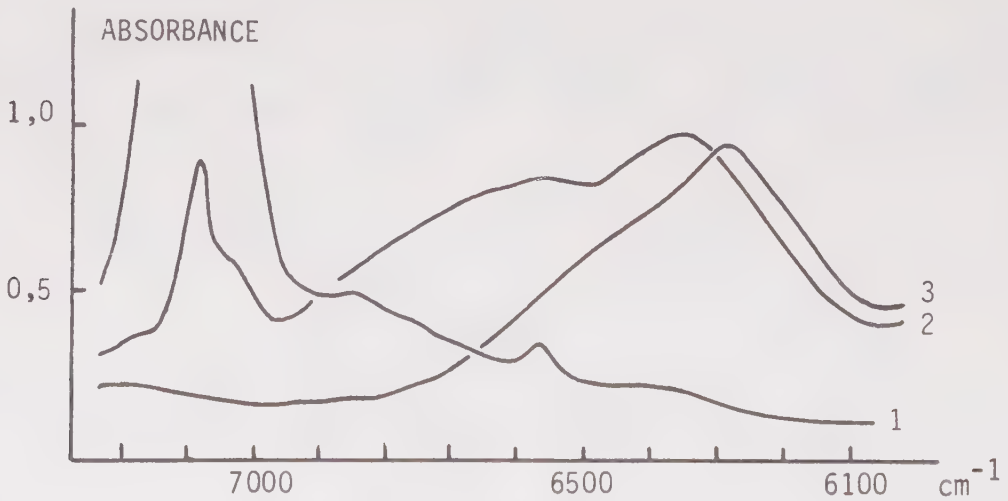


Figure V.8. - Spectres de l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,08 M. Cellule : 8,5 cm; amplification : 10 (1,2) et 5(3). Température en °C : +20(1); -60(2) et -190(3).

V.2 ETHER-ALCOOLS LINEAIRES

V.2.a. Méthoxy-2 éthanol

Dans la région ν_{OI}(OH), le spectre d'une solution 0,1 M de méthoxy-2 éthanol dans le mélange de fréons, à 20°C, présente la bande chélatée déjà signalée à 3612 cm^{-1}; à cette concentration les molécules sont déjà, en partie, autoassociées (figure V.9). L'abaissement de température produit des modifica-

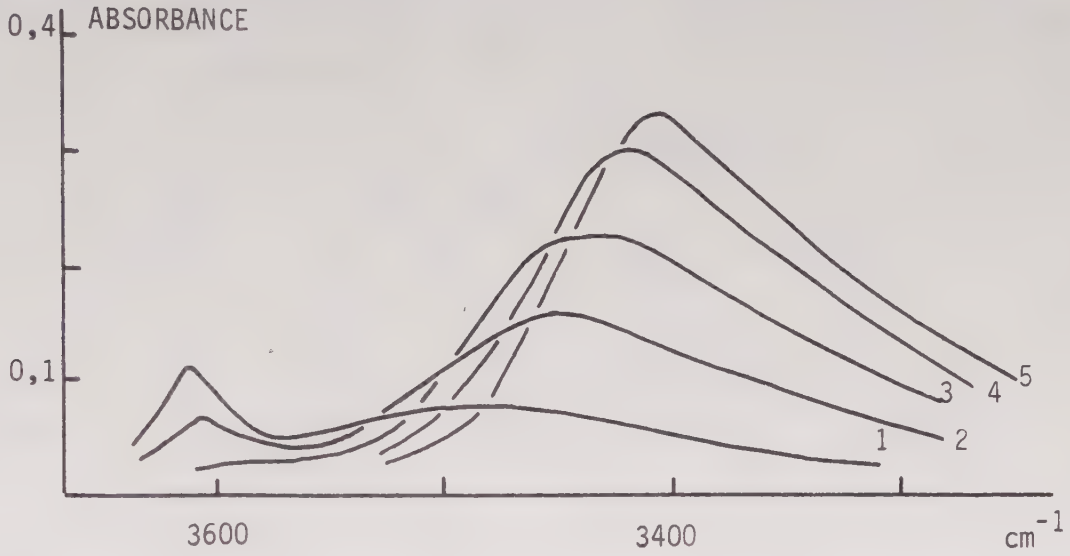
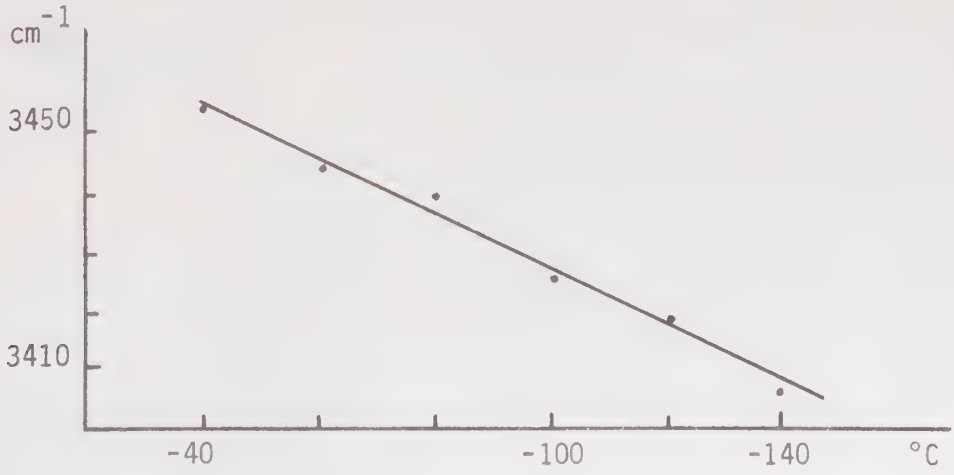


FIGURE V.9 Spectres du méthoxy-2 ethanol en solution dans le mélange de fréons; concentration: 0,1 M; cellule: 0,20mm. Température en °C: +20(1); -40(2); -80(3); -120(4) et -140(5).

tions du spectre analogues à celles déjà observées pour les ether-alcools cycliques jusqu'à -140°C; on a une bande unique, mais dissymétrique, dont la fréquence décroît régulièrement en fonction de la température (à -140°C le maximum de la bande est situé à 3405 cm^{-1}) :



Mais à -190°C, en plus de la bande à 3405 cm^{-1} apparaît à plus basse fréquence un large massif, centré vers 3335 cm^{-1} (figure V.10.B.). Par dilution de l'éther-alcool, l'intensité de ce massif diminue considérablement et il ne reste qu'un épaulement vers 3275 cm^{-1} sur le flan de la bande principale à 3405 cm^{-1} (figure V.10.C.).

La dilution isotopique OH/OD, à -190°C, conserve la bande à 3405 cm^{-1} et déplace légèrement l'autre maximum à 3310 cm^{-1}.

Le spectre du méthoxy-2 éthanol, en solution dans le mélange fréon11/méthylcyclohexane à -190°C, ne présente plus qu'un massif large et applati, centré vers 3275 cm^{-1} (figure V.10.D.).

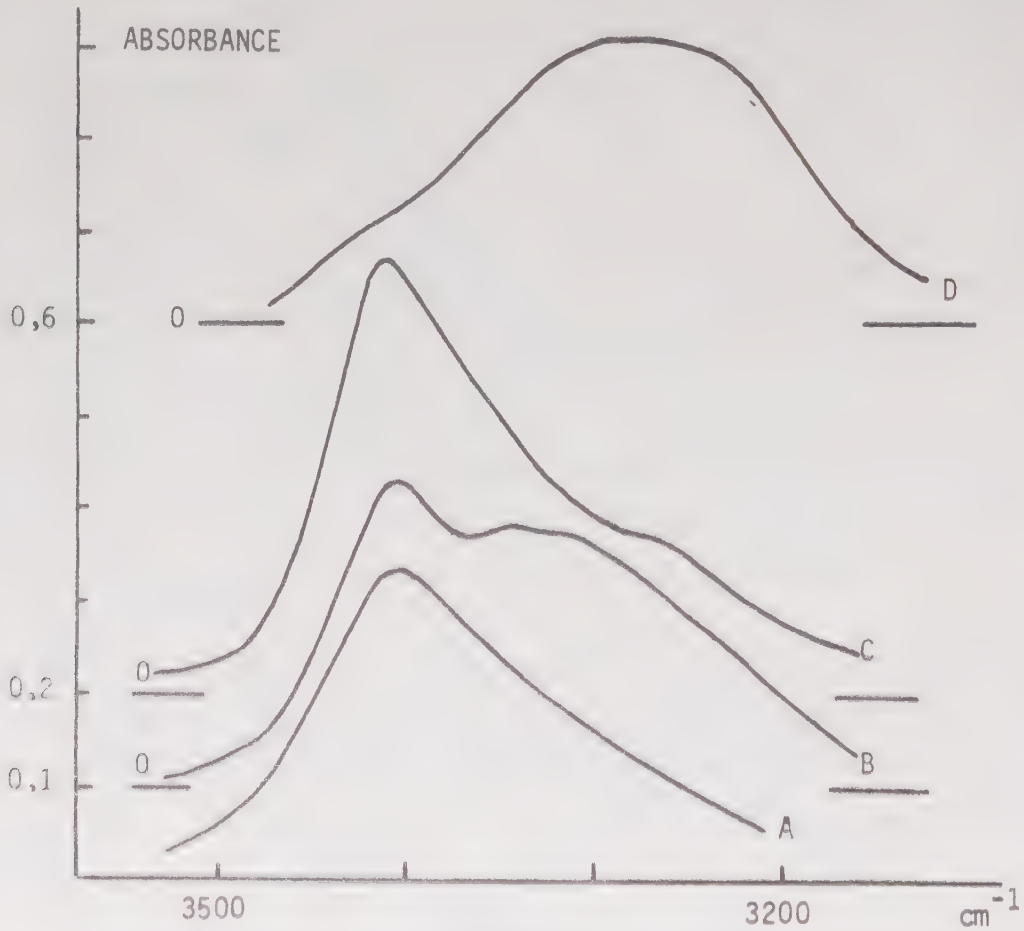


Figure V.10. - Spectres du méthoxy-2 éthanol

A, B, C : en solution dans le mélange de fréons

A, B : concentration : 0,1 M; cellule : 0,20 mm.

C : concentration : 0,014 M; cellule : 1,55 mm.

Température °C : -140(A) et -190(B et C).

D : en solution dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane

concentration : 0,1 M; cellule : 0,20 mm; température : -190°C.

Dans la région ν_{02}(OH) pour une solution 0,1 M dans le mélange de fréons, on observe à -190°C deux bandes à 6575 cm^{-1} et 6315 cm^{-1} (fig.V.11.). Si on augmente la concentration jusqu'à 1 M, la bande à 6315 cm^{-1} augmente d'intensité; on peut donc associer cette absorption à la bande fondamentale large centrée vers 3300 cm^{-1} et l'autre à 6575 cm^{-1} à la bande à 3405 cm^{-1}.

Par dilution isotopique, on observe un maximum à 6305 cm^{-1} accompagné d'un sous maximum à 6575 cm^{-1} (fig.V.12.).

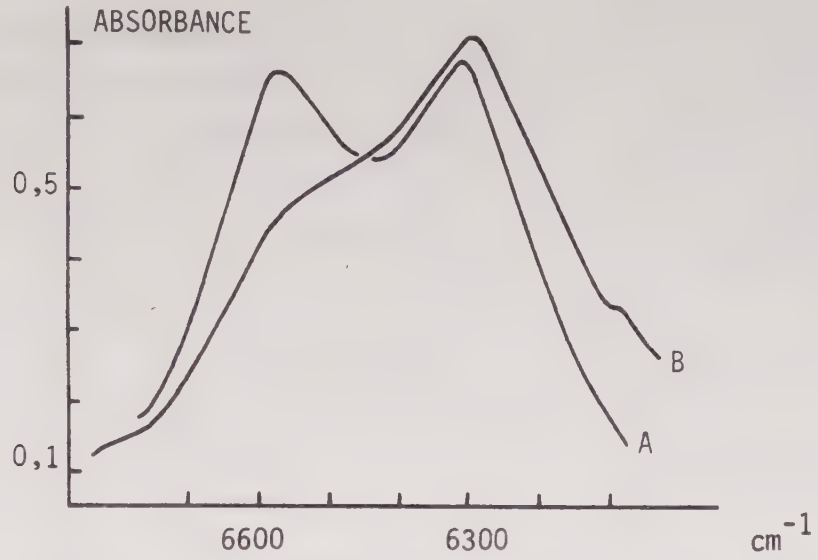


Figure V.11. - *Méthoxy-2 éthanol en solution dans le mélange de fréons. Température : -190°C.*
A - concentration: 0,1 M; cellule : 8,5 cm; amplification : 10.
B - concentration: 1 M ; cellule : 3 cm.

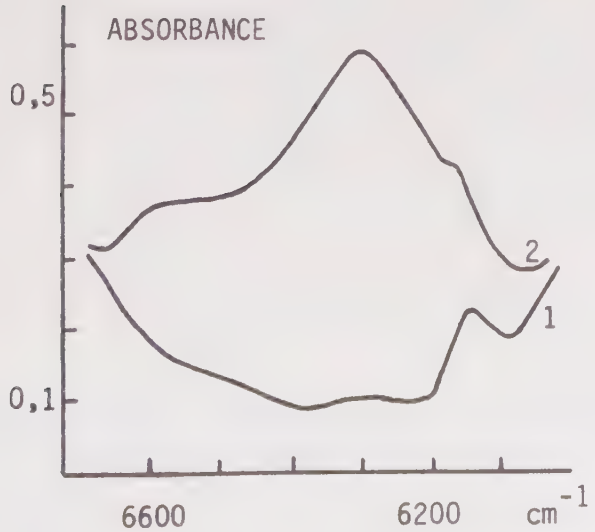


Figure V.12. - *Méthoxy-2 éthanol. Dilution isotopique OH/OD. Concentration totale : 0,24 M dont 5% de OH. Solvant : mélange de fréons Cellule : 8,5 cm: Amplification : 10 Température : +20(1); -190°C(2).*

V.2.b. Méthoxy-3 butanol-1

Dans la région ν_{OH}(OH), nous avons observé la bande chélatée du méthoxy-3 butanol-1 à 3532 cm^{-1}, lorsque ce composé est dissous dans le tétrachlorure de carbone (tableau V.1.). Lorsqu'il est dissous dans le mélange de fréons, la bande chélatée se retrouve à 3525 cm^{-1} à 20°C. A -60°C, on a une bande très large avec un maximum plat qui s'étale de 3375 à 3500 cm^{-1} (fig.V.13.). La partie haute fréquence de ce massif vers 3500 cm^{-1} est due à la chélation; l'autoassociation est responsable de la partie basse fréquence vers 3400 cm^{-1}. Par abaissement de la température, l'augmentation de l'autoassociation se manifeste par un massif large qui se résoud progressivement en deux composantes. A -190°C, on observe un maximum principal à 3215 cm^{-1} accompagné d'un sous maximum vers 3300 cm^{-1}. La bande chélatée disparaît progressivement par abaissement de la température (fig.V.13.).

La dilution de la solution par un facteur 10 ne provoque aucun changement sur le spectre obtenu à -190°C.

Par dilution isotopique (à un taux de 5% de OH dans OD) on observe une bande unique centrée à 3250 cm^{-1} (fig.V.14.), c'est-à-dire à position intermédiaire entre les deux maximums observés à 3215 et 3300 cm^{-1} pour la solution ne contenant que le composé hydrogéné OH.

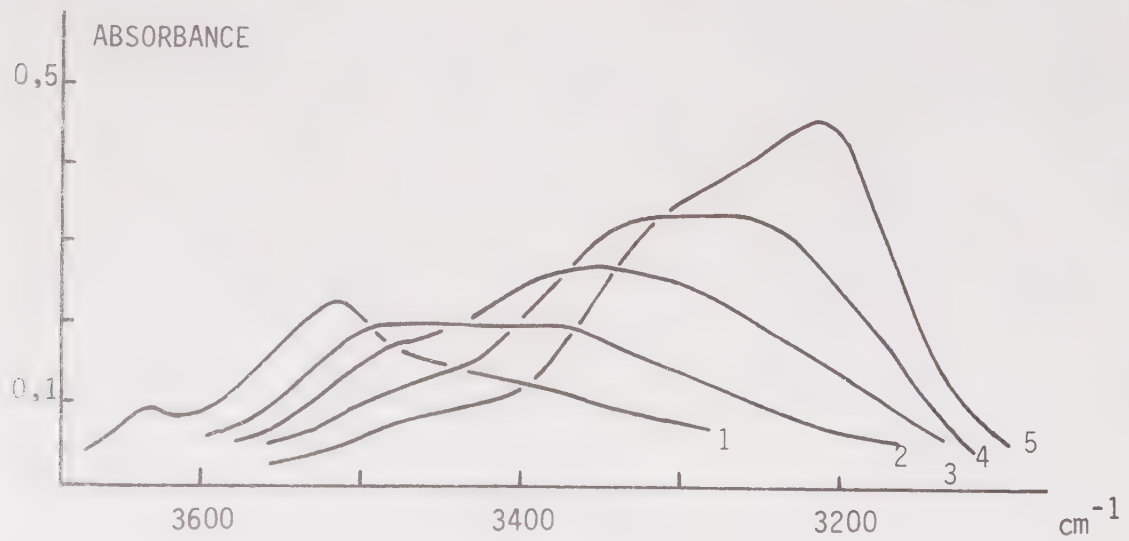


Figure V.13. - Spectres du méthoxy-3 butanol-1 en solution dans le mélange [illegible]. Concentration : 0,1M; cellule : 0,20 mm. Température en °C : [illegible] -100(3); -140(4) et -190(5).

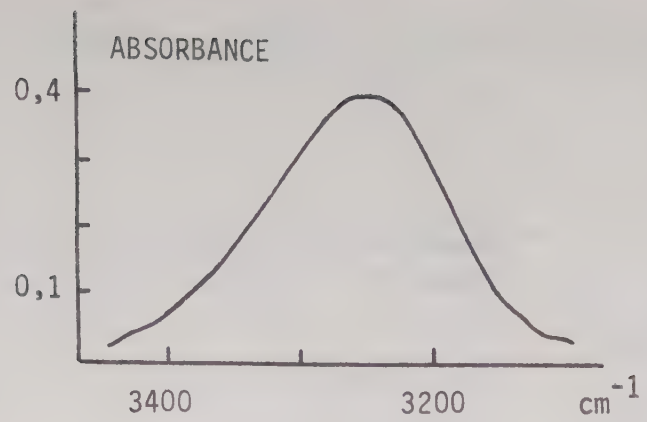


Figure V.14. - Méthoxy-2 butanol-1. Dilution isotopique OH/OD. Concentration totale 0,1M dont 5% de OH. Solvant : mélange de fréons Cellule : 0,57 mm Température : -190°C.

Au niveau de la première harmonique, on suit facilement l'évolution de la bande chélatée (fig.V.15.). A +20°C, celle-ci est située à 6912 cm^{-1}, ce qui donne un coefficient d'anharmonicité de 69 cm^{-1} voisin de celui trouvé par le composé dissous dans le tétrachlorure de carbone (voir chapitre I, page 11). L'abaissement de fréquence de la bande chélatée est fonction linéaire de la température de +20°C à -100°C. A -120°C, la bande chélatée apparaît encore sous forme d'épaule vers 6750 cm^{-1}. A -190°C, elle a totalement disparu, et l'allure de l'absorption est très proche de celle du massif observé pour les alcools autoassociés, avec un maximum à 6225 cm^{-1} et une épaule vers 6375 cm^{-1} (fig.V.15, courbe 8).

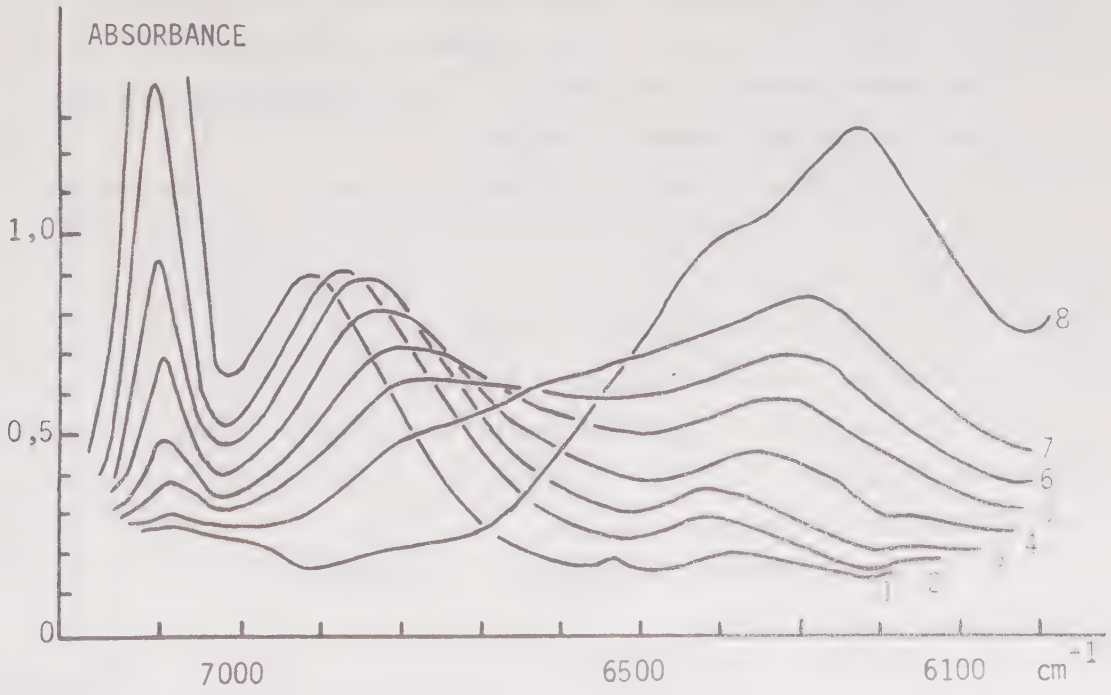


Figure V.15. - Méthoxy-3 butanol-1 en solution dans le mélange de fréons. Concentration : 0,1M; cellule : 8,5 cm; amplificati[illegible]
Température en °C : +20(1); -20(2); -40(3); -60(4); [illegible]
-120(7) et -190(8).

Par dilution isotopique, on observe, à -190°C, un maximum unique à 6200 cm^{-1} (fig.V.16.).

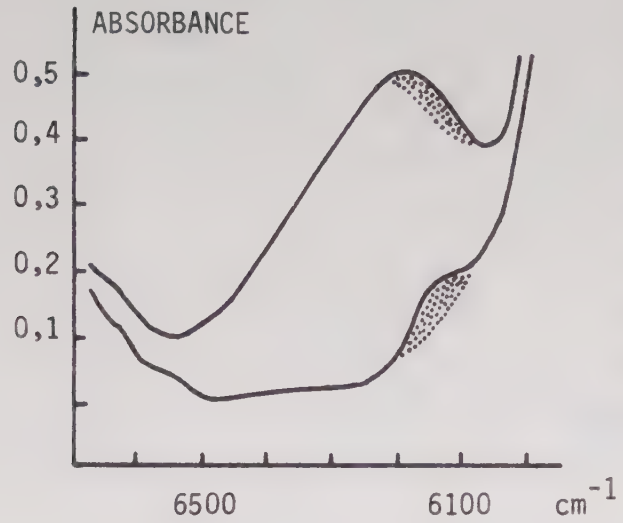


Figure V.16. - Méthoxy-3 butanol-1. Dilution isotopique OH/OD.
Concentration totale 0,2 M dont 5% de OH.
Solvant : mélange de fréons
Cellule : 8,5 cm
Amplification : 10
Température : ~190°C.

V.2.c. Méthoxy-4 butanol-1 et méthoxy-5 pentanol-1

Dans le même paragraphe, nous présentons ces deux composés qui donnent des résultats voisins. Rappelons que pour ces molécules, la chélation conduit aux plus forts abaissements de fréquence νOH : 3465 cm^{-1} pour le méthoxy-4 butanol-1 et 3500 cm^{-1} pour le méthoxy-5 pentanol-1, dissous dans le tétrachlorure de carbone.

L'évolution des spectres en fonction de la température s'explique par le déplacement de l'équilibre entre formes chélatées et autoassociées (fig.V.17 et V.18). Ceci est particulièrement net pour le méthoxy-4 butanol-1 : en solution 0,108 M dans le mélange de fréons, la bande chélatée se trouve à 3450 cm^{-1} à 20°C, à 3420 cm^{-1} à -20°C et vers 3385 cm^{-1} à -60°C. A -100°C et surtout à -140°C, apparaît vers 3250 cm^{-1} la bande autoassociée. A -190°C, on observe une courbe très dissymétrique dont le maximum est situé à 3195 cm^{-1}.

La dilution par un facteur 10 ne modifie pas l'allure des spectres observés à -190°C.

Pour les deux composés, par dilution isotopique OH/OD, on observe à -190°C des bandes plus symétriques dont les maximums sont situés à plus haute fréquence, à 3220 cm^{-1} pour le méthoxy-4 butanol-1 et à 3218 cm^{-1} pour le méthoxy-5 pentanol-1.

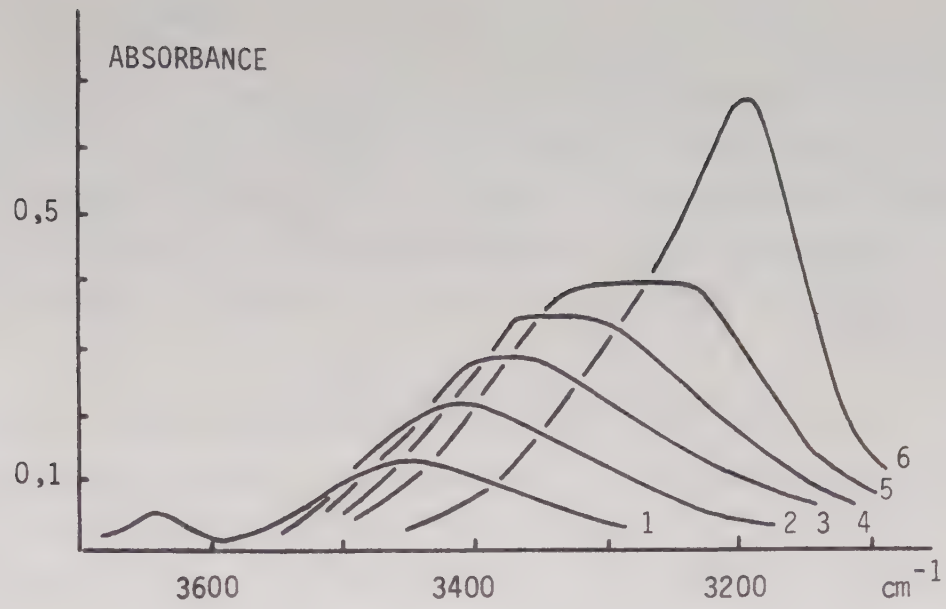


Figure V.17. - Spectres du méthoxy-4 butanol-1 en solution dans le mélange de fréons ; concentration : 0,108 M; cellule : 0,20 mm. Température en °C : +20(1); -20(2); -60(3); -100(4); -140(5) et -190(6).

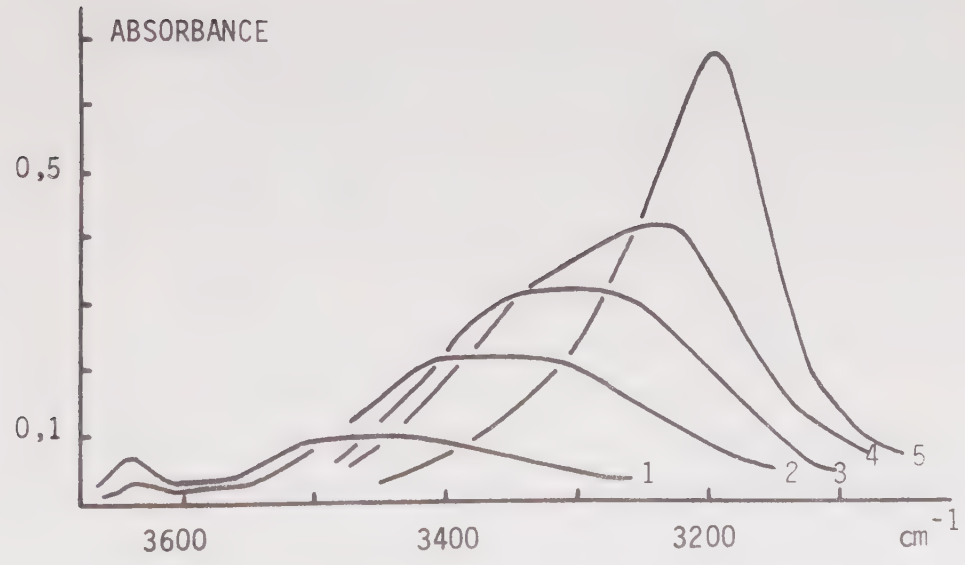


Figure V.18. - Spectres du méthoxy-5 pentanol-1 en solution dans le mélange de fréons; concentration : 0,108 M; cellule : 0,20 mm. Température en °C : +20(1); -40(2); -100(3); -140(4) et -190(5).

Nous avons déjà dit que, pour ces composés, les intensités des harmoniques des vibrateurs OH chélatés sont très faible (chapitre I). Les spectres obtenus dans la région ν_{02}(OH) sont donc caractéristiques de l'autoassociation. A -190°C, les allures des spectres du méthoxy-4 butanol-1 et du méthoxy-5 pentanol-1, dissous dans le mélange de fréons, sont semblables à celle du méthoxy-3 butanol-1 avec un maximum principal et un sous-maximum, dont nous donnons les fréquences dans le tableau ci-dessous :

Composé	maximum principal	sous-maximum (★)
méthoxy-3 butanol-1	6225 cm^{-1}	6375 cm^{-1}
méthoxy-4 butanol-1	6185 cm^{-1}	6325 cm^{-1}
méthoxy-5 pentanol-1	6175 cm^{-1}	6330 cm^{-1}

(★) Valeur approximative.
Température : -190°C. Solvant : mélange de fréons.

Par dilution isotopique OH/OD (taux de dilution de l'ordre de 5 à 10% en OH) le sous-maximum disparaît dans tous les cas.

V.3. DISCUSSION

L'étude spectroscopique montre tout d'abord que les monomères chélatés, lorsqu'ils existent à température ambiante, disparaissent par abaissement de température. Les spectres obtenus à la température de l'azote liquide sont caractéristiques des espèces autoassociées, dont nous discuterons la nature.

V.3.a. Mise en évidence de deux multimères

L'examen des spectres des éther-alcools à basse température fait apparaître de grandes différences dans l'aspect et la position du massif autoassocié tant dans la région fondamentale que dans celle de la première harmonique. Nous interprétons ces différences en admettant que, selon le composé, existent un multimère de type ...O-H...O-H...OH... que nous appellerons "multimère alcool", ou bien un autre multimère dont la nature reste à préciser, ou encore les deux ensembles.

Les résultats des chapitres précédents permettent de définir les caractéristiques essentielles du multimère alcool. Le couplage des vibrateurs OH à l'intérieur du multimère conduit à l'existence de plusieurs vibrations OH distinctes. A celles-ci correspondent, au niveau fondamental, deux bandes infrarouges pour la plupart des phénols; pour les alcools, on n'observe qu'une seule bande, mais la présence d'une bande de combinaison au niveau de la première harmonique permet de détecter le couplage. Par dilution isotopique, dans le polymère mixte OH/OD, le vibrateur OH est isolé, le couplage est détruit et le doublet observé au niveau fondamental est remplacé par une bande unique; lorsqu'il n'y avait qu'une seule bande, celle-ci peut être déplacée de plusieurs cm^{-1}; enfin, la bande de combinaison proche de la première harmonique disparaît.

A l'évidence, les spectres à -190°C du méthoxy-3 butanol-1, du méthoxy-4 butanol et du méthoxy-5 pentanol répondent à cette description. Le plus caractéristique est certainement celui du méthoxy-3 butanol-1 qui présente un massif ν_{01}(OH) à deux composantes remplacé par une bande unique par dilution isotopique; au niveau de la première harmonique le spectre de ce composé présente une bande de combinaison qui disparaît par dilution isotopique. On observe également cette bande de combinaison sur les spectres des deux autres composés; elle n'apparaît pas sur le

spectre du multimère mixte OH/OD pour lequel la bande ν_{01}(OH) devient plus symétrique et est déplacée d'une vingtaine de cm^{-1}.

A l'opposé se sitent l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne et l'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne. Les spectres du premier présentent un doublet dans la région de valence ν_{01}(OH), un massif à quatre composantes au niveau harmonique; sur les spectres du second composé il y a une bande fondamentale dissymétrique et un massif harmonique à deux composantes. Dans aucune des régions considérées, ni la dilution isotopique, ni la concentration ont d'influence. Il s'agit donc d'un autre type de multimère.

Entre ces deux situations, on trouve l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne et le méthoxy-2 éthanol qui, à la température de -190°C, selon les conditions de concentration ou de solvant, peuvent exister sous l'une ou l'autre forme ou les deux ensembles. Ainsi sur le spectre de l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne en solution dans le mélange fréon 11/méthylcyclohexane, on relève essentiellement la bande du multimère alcool à 3225 cm^{-1} c'est-à-dire à une position proche de celle où absorbe le cyclopentanol. Mais lorsque ce composé est en solution dans le mélange de fréons, nous relevons sur le spectre une bande à 3360 cm^{-1} que nous attribuons au second multimère; l'épaule vers 3250 cm^{-1} peut également lui être attribuée malgré la présence possible du multimère alcool à une fréquence voisine. Sur le spectre du méthoxy-2 éthanol en solution dans le mélange de fréons à la concentration 0,1M, on relève à la fois une bande à 3400 cm^{-1} attribuée au second multimère et une autre plus large centrée vers 3275 cm^{-1} qui correspond au multimère alcool. Celle-ci disparaît dans les solutions diluées, mais est favorisée quand on remplace le mélange de fréons par le mélange fréon 11/méthylcyclohexane.

V.3.b. Nature du second multimère

Le second multimère est observé seul, avec certitude, pour les deux composés hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne et hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne. Sur le spectre du premier composé, ce multimère se manifeste par deux bandes à 3405 et 3340 cm^{-1}, sur celui du second par une seule bande dont le maximum se situe à 3360 cm^{-1} mais qui présente une dissymétrie du côté des basses fréquences.

Nous attribuons ces bandes à des liaisons hydrogène O-H...O<. En effet, nous avons enregistré le spectre d'une solution 0,1M d'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne en utilisant comme solvant le méthyl-2 tétrahydrofuranne, qui forme lui aussi un verre à la température de l'azote liquide. L'absorption correspond à l'association OH...O<, située à 3465 cm^{-1} à 20°C, se déplace jusqu'à 3395 cm^{-1} à -190°C.

Mais il faut expliquer le dédoublement de 65 cm^{-1} et la dissymétrie observés à -190°C. Plusieurs explications peuvent être avancées: effet tunnel, résonance de Fermi, combinaison $\nu OH-\nu(H...O)$, structure des multimères.

L'effet tunnel est facilement rejeté parce qu'il s'agit d'une liaison hydrogène que l'on peut estimer longue par analogie avec la classification proposée par Novak pour les ponts d'hydrogène dans les solides (76).

Nous ne pensons pas qu'une résonance de Fermi explique les spectres observés. En particulier, pour l'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne la dissymétrie, présente dès la température ordinaire, n'est pas accentuée quand la fréquence s'abaisse par effet de température. En outre, une même coïncidence est peu probable dans la région des harmoniques où le dédoublement est également observé.

Nous avons déjà envisagé, dans le cas du phénol, l'hypothèse de la combinaison $\nu(OH) + \nu(H...O)$, mais l'écart de fréquence observé ici (65 cm^{-1}) est, à notre avis, trop faible pour correspondre à une vibration $\nu(H...O)$. Cependant le développement actuel des théories du profil des bandes, théories qui essayent d'expliquer le comportement de la bande νOH par le couplage $r_{OH}, r_{H...O}$ (77), impose une certaine prudence dans ce domaine.

Nous sommes donc conduits à essayer d'expliquer le dédoublement observé, ou la dissymétrie, par la structure du multimère. Cette structure peut entraîner l'apparition de nouveaux modes de vibrations découlant du couplage qui peut avoir lieu entre deux vibrateurs OH identiques, ou bien de la non-identité des vibrateurs OH dans le multimère. Examinons ces deux cas.

Dans le premier cas on peut construire des modèles simples, soit de chaînes infinies, dont le motif élémentaire comprend deux molécules, soit de dimères cycliques de symétrie C_2, dont nous représentons deux possibilités sur les figures V.19 et V.20 à titre d'exemple

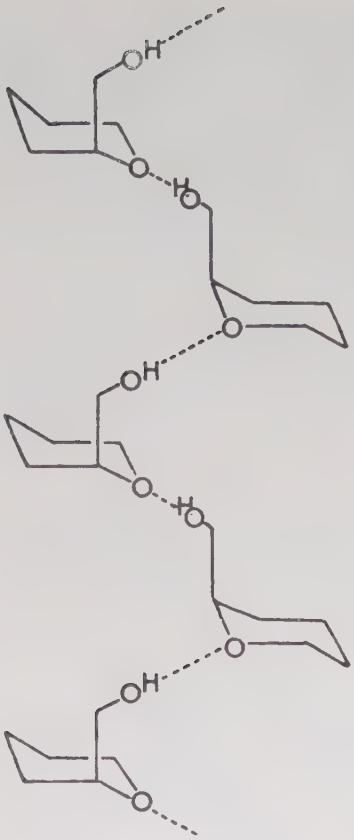


Figure V.19.

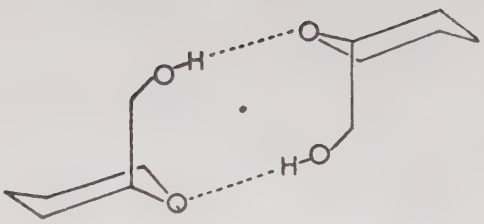


Figure V.20.

Pour chaque structure le couplage conduit à deux vibrations OH, résultant de la symétrie du multimère. Mais l'éclatement de fréquence de 65 cm^{-1} mesuré pour l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne semble trop important parce que les vibrateurs OH ne sont pas directement liés. En effet, dans le cas de l'acide acétique associé en chaîne, Novak n'a pas observé de structure liée à ce couplage pour le massif νOH à 3000 cm^{-1} (78). Pour le dimère de l'acide acétique, la composante νOH uniquement active en Raman n'a pas encore été observée (79). Par contre dans le cas de $KHCO_3$ où les ions HCO_3^- forment des dimères, les vibrations νOH de type Ag et Bu sont séparées de 100 cm^{-1}, mais il s'agit ici de liaisons hydrogène fortes auxquelles correspondent des absorptions situées à 2580 et 2680 cm^{-1} respectivement. Il est donc peu vraisemblable que les liaisons hydrogènes faibles O-H...O< qui forment les multimères des éther-alcools puissent provoquer un éclatement de 65 cm^{-1}. En outre dans le dimère mixte OH/OD on devrait observer une bande unique, ce qui n'est pas le cas.

Il faut donc envisager l'existence de ponts d'hydrogène différents dans le multimère. Chaque molécule présente deux centres accepteurs de proton possibles, l'oxygène du groupe OH et l'oxygène-éther. On peut imaginer que l'hydrogène alcoolique d'une molécule A forme une liaison hydrogène avec l'oxygène-éther d'une autre molécule B tout en étant en interaction avec l'oxygène de l'hydroxyle de cette molécule B, soit encore avec l'oxygène-éther de la molécule A (★). Pour qu'une telle interaction puisse avoir lieu dans les multimères d'éther-alcools, il faut que les hydroxyles ne soient pas trop éloignés l'un de l'autre, ce qui exclut pratiquement la formation d'une chaîne comme celle de la figure V.19. Par contre, dans un dimère, on peut rencontrer des conditions géométriques qui permettent l'une ou l'autre de ces interactions. Deux possibilités sont représentées schématiquement ci-dessous :

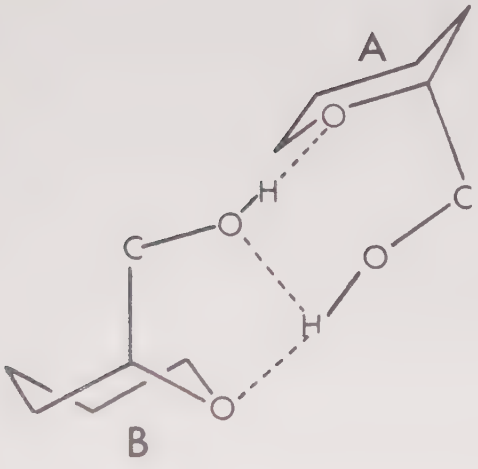


Schéma V.1.

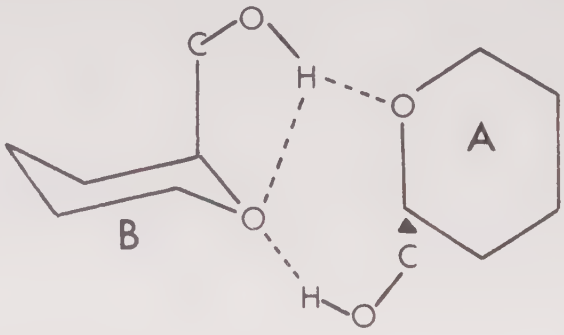


Schéma V.2.

(★) De telles interactions doubles ont déjà été envisagées pour les complexes entre l'orthocrésol et des diéthers (80).

Si on désigne par :

1A et 1B les oxygènes éthers des molécules A et B

2A et 2B les oxygènes hydroxyles des molécules A et B

H_A et H_B les protons hydroxyles des molécules A et B

dans le dimère du schéma V.1. on trouve les liaisons hydrogènes suivantes :

$1A....H_B-2B$

$2A-H_A....2B$

$2A-H_A....1B$

tandis que pour le dimère du schéma V.2. on a :

$1A....H_B-2B$

$2B-H_B....1B$

$2A-H_A....1B$

Dans l'un ou l'autre dimère les vibrateurs OH sont dans deux situations différentes, ce qui expliquerait le dédoublement et l'assymétrie prononcée observés pour le massif OH des vibrateurs associés à -190°C. De plus, par dilution isotopique OH/OD on remplacerait statistiquement l'un ou l'autre des hydrogènes H_A ou H_B par un deutérium, ce qui expliquerait que le massif OH associé conserve la même allure à -190°C, aussi bien dans la région fondamentale ν_{01}(OH) que dans celle de l'harmonique ν_{02}(OH).

CHAPITRE VI

DISCUSSION GENERALE

SUR L'AUTOASSOCIATION DES ETHER-ALCOOLS

DES ALCOOLS ET DES PHENOLS.

Dans les chapitres précédents nous n'avons abordé l'étude de l'autoassociation que sous l'angle de la spectroscopie vibrationnelle Nous nous proposons maintenant d'approfondir le problème de l'auto-association, en confrontant nos résultats aux données de la littérature. De nombreux travaux ont été effectués dans le domaine de l'auto-association, concernant surtout les alcools et les phénols.

VI.1. AUTOASSOCIATION DES ETHER-ALCOOLS

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'auto-association des éther-alcools linéaires, sauf le méthoxy-2 éthanol, ne se distingue pas de celle des alcools.

L'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne et l'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne constituent des cas plus intéressants. La discussion précédente aboutit à proposer une structure de dimère cyclique pour ces composés lorsqu'ils sont autoassociés. Cette forme de dimère cyclique, si on fait abstraction de la deuxième interaction subie par l'un des hydrogènes hydroxyliques, se rencontre fréquemment pour des molécules organiques contenant à la fois des sites accepteur et donneur de proton. Les exemples les plus connus sont certainement les dimères et les paires constitués par les bases des acides nucléiques; par exemple Hoogsteen (81) a montré l'existence de deux liaisons hydrogènes dans un complexe cristallin 1/1 entre la méthyl-9 adénine et la méthyl-1 thymine (fig.VI.1). A l'état solide aussi, Penfold (82) a montré par rayons X que la 2-thiapyridone existe sous forme de dimère cyclique (fig.VI.2).

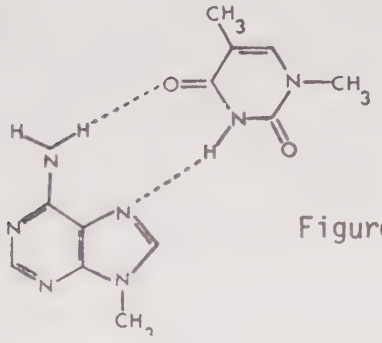


Figure VI.6.

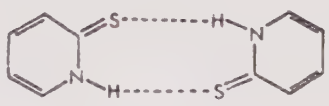
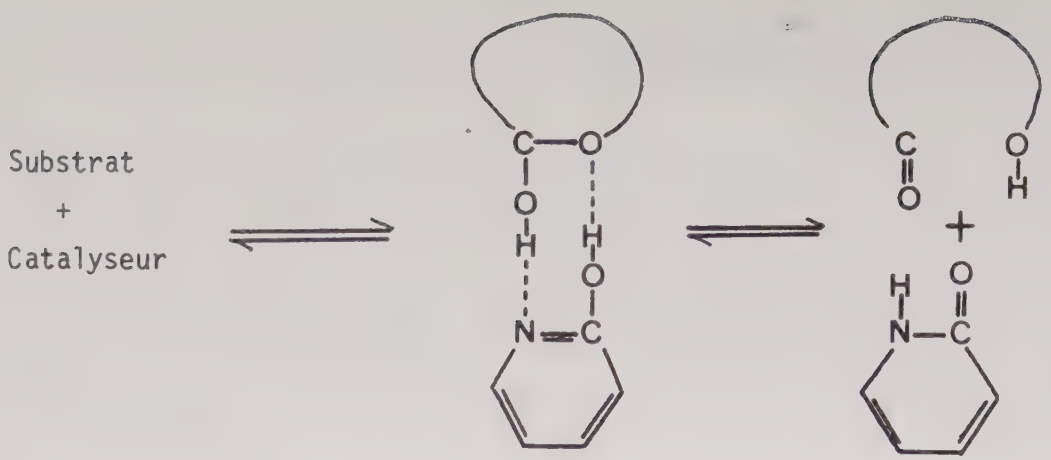


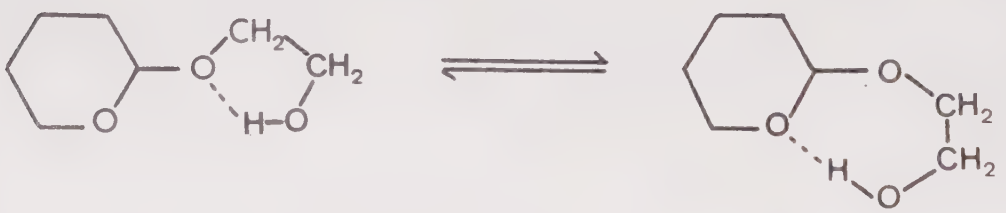
Figure VI.2.

En solution, Bellamy et Rogash ont montré que la pyridone aussi se dimérise (83). Citons également le cas du tétraméthylglucose; Swain et Brown (84) ont proposé d'expliquer le pouvoir catalytique particulièrement élevé de l'hydroxy-2 pyridine dans la mutarotation de ce composé par la formation d'un complexe 1/1 cyclique à deux liaisons hydrogènes, représenté ci-après :

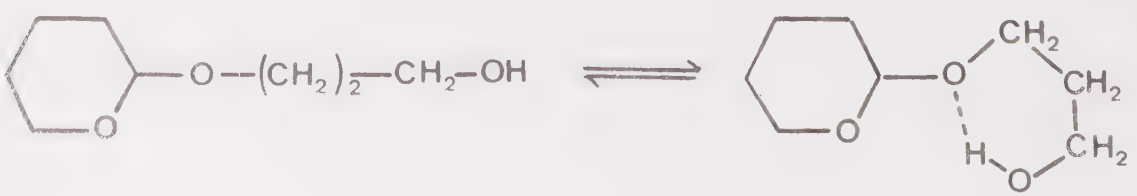


Complexe

Les dimères des éther-alcools trouvent donc leur place dans un cadre général. Leur existence permet en outre d'expliquer les différences observées entre les spectres des éther-alcools. On sait, d'après les études effectuées pour des molécules chélatées que la stabilité d'un cycle est fonction de sa taille. Rappelons un des résultats caractéristiques obtenus par Quivoron et Néel (85). Le spectre de (α-tétrahydropyrannyloxy)-2 éthanol permet de mettre en évidence un équilibre entre deux formes cyclisées :

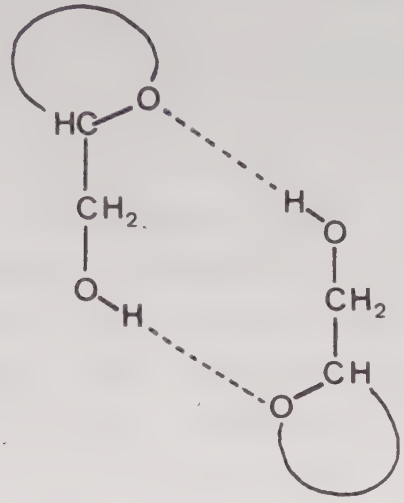


En prenant le (α-tétrahydropyrannyloxy)-3 propanol-1, Quivoron et Néel observent seulement un équilibre entre la forme libre et la forme chélatée qui met en jeu l'oxygène extra-cyclique, l'oxygène intracyclique n'intervenant pas dans la chélation malgré un caractère accepteur plus prononcé (85).



Ainsi, selon ces auteurs, il apparaît que la taille du cycle qui résulte de la chélation peut être un facteur plus décisif que la basicité de l'oxygène qui immobilise l'hydrogène du site donneur (85).

Ces remarques sur l'importance de la dimension des cycles peuvent être appliquées ici. Les deux cas où nous avons observé le dimère cyclique sont les molécules pour lesquelles les cycles ont la même taille :



On peut également postuler l'existence de dimères cycliques de même dimension pour le méthoxy-2 éthanol et pour l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne, dimères qui seraient alors en équilibre avec des polymères alcool.

Mais pour les trois autres éther-alcools linéaires étudiés, les cycles qui pourraient se former sont plus grands, ce qui expliquerait leur instabilité.

VI.2. STRUCTURE DES MULTIMERES D'ALCOOLS ET DE PHENOLS

La présence de dimères dans les solutions d'éther-alcools à basse température nous conduit à penser que le degré d'autoassociation des alcools et des phénols en solution n'est peut-être pas très élevé, même à la température de l'azote liquide.

VI.2.a. Existence de multimères cycliques

Si on admet l'existence de petits multimères à -190°C, ceux-ci doivent avoir une structure cyclique, car on ne détecte pas d'OH libres terminaux, même au niveau de la première harmonique pourtant particulièrement sensible.

La présence de multimères cycliques dans les alcools et les phénols autoassociés a souvent été proposée. Ce sont surtout les méthodes diélectriques et dipolaires qui permettent d'envisager l'existence de cycles. Ainsi, Ibbitson et Moore, par la mesure de la constante diélectrique et du moment dipolaire apparent de solutions d'alcools normaux dans le tétrachlorure de carbone, concluent que les polymères les plus petits (dimère, trimère) sont linéaires et que les plus grands sont cycliques (86). Clerbaux et Zeegers-Huyskens en mesurant les moments dipolaires normaux en solution dans le cyclohexane, déterminent la fraction des molécules cyclisées à diverses concentrations et températures (87). Cette fraction augmente avec la longueur de la chaîne aliphatique et l'abaissement de la température; elle peut atteindre 0,40 pour le n-butanol à 25°C, les chaînes fermées comptant alors un nombre de molécules voisin de quatre (87). Brot, à partir de mesures de constantes diélectriques statiques du cyclohexanol dissous à 0,19M dans le tétrachlorure de carbone à 25°C trouve que près de la moitié des molécules sont sous forme de dimères et de trimères fermés (88). La méthode développée par Malecki et Dopierala, à partir de la polarisation diélectrique, permet de calculer le moment dipolaire de chaque multimère; pour ces auteurs le ter-butanol et le dodecanol-1 existent essentiellement sous forme de trimères cycliques dans tous les domaines de concentration (89). Les diverses informations qualitatives obtenues par Raczy, Constant et Lebrun, à partir de l'étude de la permittivité statique et du spectre hertzien, les conduisent à penser qu'il y a peu d'association en chaîne ouverte, mais de nombreux multimères fermés ne participant pas à la relaxation ; pour l'éthyl-3 pentanol-3, le triméthyl-2,2,3 pentanol-3, le phénol et trois crésols, ils proposent une statistique d'association dimère-trimère avec une prépondérance du dimère fermé pour les solutions diluées (90). Bordejwick, Kunst et Rip ont déterminé les constantes diélectriques statiques de solutions d'heptanol dans le tétrachlorure de carbone et proposent comme interprétation possible un équilibre monomère-dimère-tétramère; la faible valeur du moment dipolaire calculé pour le tétramère indiquerait une structure cyclique (91).

La présence de multimères cycliques est plus difficile à établir par les techniques spectroscopiques. En résonance magnétique nucléaire de nombreux chercheurs utilisent une méthode proposée par

Saunders et Hyne (92), fondée sur l'existence d'un équilibre unique entre le monomère et un polymère d'ordre n : $nA_1 \rightleftharpoons A_n$. Les résultats obtenus pour de nombreux phénols conduisent à la même conclusion : les phénols se trimérisent à 25°C, à l'exception de ceux qui donnent une chélation avec un substituant en ortho (92,93,94,95); Baron et Lumbroso-Bader ont montré qu'il faut aussi tenir compte de la dimérisation des phénols (96). Mais la technique de RMN ne donne pas d'information directe sur la structure même de ce trimère; des indications peuvent seulement être obtenues à partir des valeurs calculées des variations d'enthalpie d'association : Dale et Gramstad déduisent ainsi que le trimère est linéaire (95), tandis que pour Baron et Lumbroso-Bader, il est cyclique (96). Pour les alcools citons le travail de Biais, qui a envisagé des modèles plus élaborés et proposé un modèle d'association en chaîne (97). Pour le méthanol, Saunders et Hyne (92), Dixon (98) concluent à l'existence prédominante d'un tétramère tandis que pour le ter-butanol on se limiterait au trimère (92,99). En spectroscopie infrarouge, le tétramère est une forme d'association qui a aussi été envisagée pour les alcools (100,101). Fletcher et Heller ont utilisé un modèle $nA_1 \rightleftharpoons A_n$; il y aurait selon ces auteurs un équilibre entre tétramère linéaire et tétramère cyclique, leur identification se faisant à partir du spectre infrarouge de la première harmonique (101). Mais on peut mettre en doute le bien fondé de leurs conclusions compte tenu de l'interprétation délicate du spectre infrarouge dans cette région. Dos Santos et coll. ont combiné la spectroscopie infrarouge, qui permet de déterminer le nombre de monomères augmenté des multimères ouverts, et la cryométrie qui donne le nombre total de multimères ouverts et fermés et le nombre de monomères d'une solution autoassociée (102,103). Appliquée à l'étude de l'autoassociation du phénol du diméthyl-2,6 phénol et de l'éthyl-3 pentanol, cette méthode établit la présence de multimères ouverts d'ordre quelconque et de multimères fermés à raison de 32%, 60% et 30% pour les trois composés respectivement (fraction molaire du soluté 0,05) (102,103). Van Ness et coll. utilisent la spectroscopie infrarouge en relation avec des données thermodynamiques (chaleurs de mélange) pour étudier le système éthanol-n-heptane. Le modèle structural qui s'adapte à leurs données tient compte du monomère, du dimère cyclique et des polymères en chaîne (104). Pour ces auteurs les polymères cycliques sont à exclure parce que "la fermeture d'un polymère est statistiquement peu favorable" (104).

Cependant, pour rendre compte de mesures de grandeurs thermodynamiques, Neau et Péneloux pour des systèmes alcools-alcanes, Tack et Huyskens pour le phénol, montrent la nécessité d'introduire des possibilités de cyclisation des multimères (105,106). Enfin, les théoriciens calculent que les multimères cycliques de molécules autoassociées sont particulièrement stables (107,108).

Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail montrent qu'il est possible d'identifier des multimères cycliques en solution à la température de l'azote liquide. Dans le cas du diisopropyl-2,6 phénol, en solution dans le mélange de fréons, nous avons mis en évidence (chapitre III) un équilibre entre deux multimères : celui qui absorbe à plus haute fréquence (3472 cm^{-1}) ne peut être constitué que de quelques molécules (voir paragraphe VI.2.b.). Nous lui attribuons une structure cyclique du fait de l'absence de OH libres terminaux. Ainsi le diisopropyl-2,6 phénol, lorsqu'il s'autoassocie,donne des multimères cycliques, alors qu'on pensait jusqu'à présent que pour les phénols stériquement encombrés, les multimères fermés étaient beaucoup moins probables que les multimères ouverts, en raison des effets stériques (96). Nous avons également attribué aux multimères de l'isopropanol trois vibrations (chapitre IV); l'une est active en infrarouge, les deux autres en Raman. Les multimères possèdent donc un centre de symétrie et sont alors cycliques. Pour les autres composés étudiés, nous ne possédons pas de données Raman. Signalons cependant que pour le triméthyl-2,3,4 pentanol-3 nous n'observons en infrarouge qu'une bande unique à 3350 cm^{-1}, presque deux fois moins large ($\Delta\nu \frac{1}{2}$ = 50 cm^{-1}) que celle de l'isopropanol ($\Delta\nu \frac{1}{2}$ = 90 cm^{-1}), mais comme dans le cas de l'isopropanol nous observons une bande de combinaison au niveau harmonique à 6677 cm^{-1}, ν_{02}(OH) étant 245 cm^{-1} plus bas. Nous pensons que cela traduit aussi l'existence d'au moins une vibration inactive en infrarouge pour la transition fondamentale, et le multimère est donc cyclique. Notons enfin que dans aucun cas on n'observe de vibrateurs OH libres terminaux; on pourra conclure que les multimères sont cycliques, si on peut prouver qu'ils ne contiennent que quelques molécules. C'est ce que nous nous proposons de tenter dans le paragraphe suivant.

VI.2.b. Taille des multimères cycliques

Dans l'autoassociation des alcools et des phénols on admet, en général, que la spectroscopie infrarouge ne permet pas de distinguer les multimères au-delà du tétramère cyclique. Précisons ce point avant de réexaminer nos résultats expérimentaux.

Toutes choses égales par ailleurs, les facteurs influençant l'abaissement de fréquence sont les charges des atomes d'hydrogène et d'oxygène d'une part et la disposition relative des molécules d'autre part.

On sait que lors de l'établissement d'un pont d'hydrogène ...O-H...O-H..., l'hydrogène de l'accepteur devient plus positif et l'oxygène du donneur devient plus négatif et ce phénomène s'accentue au fur et à mesure que le nombre de molécules liées entr'elles augmente (effet coopératif). Un tel transfert de basicité et d'acidité a été avancé notamment par Huong et Couzi (109) lors d'une étude de l'auto-association du fluorure d'hydrogène et par Gramstad dans une étude thermodynamique de l'association phénol-amines (110). D'autre part, Del Bene et Pople ont effectué des calculs de charges pour les polymères cycliques de l'eau (107); leurs calculs montrent que la charge de l'oxygène comme celle de l'hydrogène tendent vers une limite, qui est pratiquement atteinte pour un pentamère (107).

D'autre part, le pont d'hydrogène est d'autant plus fort que l'angle θ entre la liaison OH et l'orbitale de l'oxygène qui va se prêter à la liaison hydrogène est plus petit, comme cela apparaît clairement dans le modèle de Lippincott et Schroëder (111). En admettant une hybridation tétraédrique de l'atome d'oxygène, on calcule des valeurs suivantes de θ pour différents cycles plans, dimère : $\theta = 70°$, trimère : $\theta = 50°$, tétramère : $\theta = 20°$, pentamère : $\theta = 0°$(112). Lorsque le cycle contient plus de cinq molécules, il se déforme et ainsi les angles O-H...O peuvent être voisins aussi de zéro (112).

Dans ces conditions, dans les cycles d'ordre égal ou supérieur à cinq, les ponts d'hydrogène sont de même force que pour les polymères linéaires. Nous ne pouvons donc pas espérer distinguer des cycles de taille supérieure au tétramère. Nous les appellerons oligomères et nous réserverons les termes de polymères ou multimères supérieurs pour les associations d'ordre plus élevé.

Sur les spectres infrarouges d'alcools autoassociés en solution, on distingue habituellement trois zones d'absorption :

- la première vers 3600 cm^{-1} que l'on attribue aux vibrateurs en bout de chaîne dont seul l'atome d'oxygène est perturbé par la liaison hydrogène. Plusieurs auteurs ont admis que ces vibrateurs OH libre en bout de chaîne absorbent à une fréquence légèrement inférieure, mais très proche de celle des monomères (112,113,114,115,116);
- la seconde vers 3500-3550 cm^{-1}, que l'on attribue généralement à l'hydroxyle dont seul l'hydrogène est engagé dans une liaison intermoléculaire, en particulier au dimère (47,117);
- la dernière vers 3330-3350 cm^{-1} qui correspond aux vibrateurs OH perturbés à la fois sur l'oxygène et sur l'hydrogène. La grande largeur de la bande ne permet pas de faire la distinction entre les différents multimères, en solution à 25°C.

Mais plusieurs bandes, plus fines, peuvent être observées en utilisant la technique des matrices, qui consiste à inclure des alcools gazeux dans des matrices de gaz inertes qui se solidifient aux basses températures.

Van Thiel, Becker et Pimentel ont étudié le méthanol dans une matrice d'azote à 20°K (118). Ils observent en plus de la bande libre, quatre bandes d'absorption infrarouge à 3490, 3445, 3290 et 3250 cm^{-1}, qu'ils attribuent en tenant compte de la variation relative de leurs intensités en fonction de la concentration (*). La première à 3490 cm^{-1} est attribuée au dimère, la seconde au trimère et les deux dernières à 3290-3250 cm^{-1}, qui croissent simultanément, sont attribuées au tétramère. Pour de très fortes concentrations en méthanol, Van Thiel, Becker et Pimentel observent un massif très large centré à 3250 cm^{-1} qui indique selon ces auteurs la présence de multimères supérieurs (118).

Barnes et Hallam ont utilisé la même technique, mais avec une matrice d'argon à 20°K (119). La structure des bandes obtenues est

(*) la concentration est définie par le rapport du nombre de moles d'azote au nombee de moles de méthanol.

plus complexe : ces auteurs observent deux séries de bandes supplémentaires (3451-3528 cm^{-1} et 3379-3359 cm^{-1}). Ils interprètent leurs spectres par référence aux spectres du méthanol à l'état gazeux et à l'état solide. La bande observée à 3380 cm^{-1} sur le spectre du méthanol à l'état gazeux ayant été attribuée au tétramère cyclique (120), Barnes et Hallam attribuent le doublet à 3359-3379 cm^{-1} à ce multimère. Les trois autres groupes de bandes de fréquences supérieures sont attribués aux dimère, trimère et tétramère linéaires. Enfin, les maximums à 3297-3254-3250 cm^{-1} proches des maximums d'absorption du solide situés à 3187-3280 cm^{-1} (43) sont attribués aux multimères supérieurs (119).

Ce sont les seuls éléments dont on dispose actuellement pour interpréter les spectres infrarouges d'alcools ou de phénols autoassociés. Dans un premier temps, voyons s'il y a formation de multimères supérieurs en solution à la température de l'azote liquide.

Les spectres du méthanol et de trois phénols sont connus à l'état solide à -190°C (43,37); le méthanol absorbe à 3187-3284 cm^{-1}, le phénol à 3145 cm^{-1}, le diméthyl-2,6 phénol à 3220 cm^{-1} et le diisopropyl-2,6 phénol à 3265 cm^{-1}. Nous avons vu que les spectres de ces composés en solution à cette même température, présentent des bandes à 3160 cm^{-1} pour le méthanol, 3192-3275 cm^{-1} pour le phénol, 3305 cm^{-1} (bande dissymétrique vers les hautes fréquences) pour le diméthyl-2,6 phénol et 3475-3375-3325 cm^{-1} pour le diisopropyl-2,6 phénol.

On saisit immédiatement la difficulté qu'il y a à utiliser un principe d'attribution analogue à celui de Barnes et Hallam, qui consisterait à admettre que les fréquences des vibrateurs OH engagés dans des multimères supérieurs en solution sont peu différentes de celles des vibrateurs OH dans les polymères en chaîne des solides. En effet, pour les trois phénols, en solution à -190°C, les bandes infrarouges sont à fréquence nettement plus élevée que pour les composés solides, tandis que pour le méthanol en solution, la bande d'absorption est à fréquence plus basse que pour le méthanol solide (*). On sait que l'abaissement de fréquence par abaissement de température résulte des contractions des

---

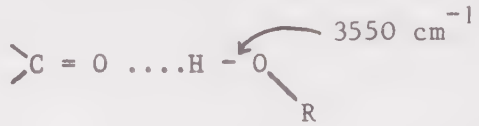
(*) dans le cas du méthanol pour faciliter la comparaison on peut utiliser les fréquences obtenues par dilution isotopique : 3233 cm^{-1} pour le cristal 3160 cm^{-1} pour la solution.

distances intermoléculaires, celle du pont d'hydrogène en particulier. On peut penser que ces contractions ont probablement une plus petite amplitude à l'état solide qu'en solution. Le réseau cristallin étant plus compact et plus rigide. Il est alors probable que le polymère, s'il existe en solution à -190°C, absorbe à une fréquence inférieure à celle des polymères en chaîne à l'état solide. En adoptant cette hypothèse, on peut conclure que dans les trois phénols l'autoassociation en solution ne dépasse pas le tétramère. Par contre, il n'est pas possible de se prononcer pour le méthanol.

Des indications intéressantes peuvent aussi être obtenues à partir des deux expériences suivantes : l'une qui concerne l'orthofluorophénol a déjà été présentée brièvement dans le chapitre II, l'autre a été réalisée par Bourderon avec le diterbutyl-para-crésol (49).

On a vu qu'un changement brutal se produit, entre -60 et -65°C, dans le spectre de l'o-fluorophénol en solution 0,137 M dans le mélange de fréons (fig.II.3.,chapitre II). A -60°C, on observe une bande très large centrée vers 3400 cm^{-1}, tandis qu'à -65°C, apparaissent deux bandes à 3260 et 3195 cm^{-1}. Ceci correspond certainement à l'apparition d'un polymère assez long qu'on observe ainsi en solution. Si on réchauffe la solution puis qu'on la refroidisse à nouveau, on constate que le phénomène est réversible et le polymère reste en solution jusqu'à -140°C. En utilisant une solution plus diluée, 0,027 M, ceci ne se produit pas : la bande associée apparaît à plus basse température et sa fréquence décroît jusqu'à 3325 cm^{-1} à -140°C. A cette température dans la solution plus concentrée les deux absorptions sont situées à 3245-3155 cm^{-1} (fig.VI.3); même à -190°C, le massif autoassocié dans la solution 0,027 M est situé à plus haute fréquence (3205-3300 cm^{-1}) ce qui montre que même à cette température l'autoassociation en solution ne dépasse pas le tétramère.

Le diterbutyl-2,6 paracrésol, qui ne s'autoassocie pas même à basse température, forme des complexes 1:1 avec le cyclohexanone, la bande infrarouge du complexe étant situé à 3350 cm^{-1} à -190°C.



En augmentant la concentration en phénol, Bourdéron montre par un calcul de constantes d'association qu'il se forme un complexe 1:2 (49) :

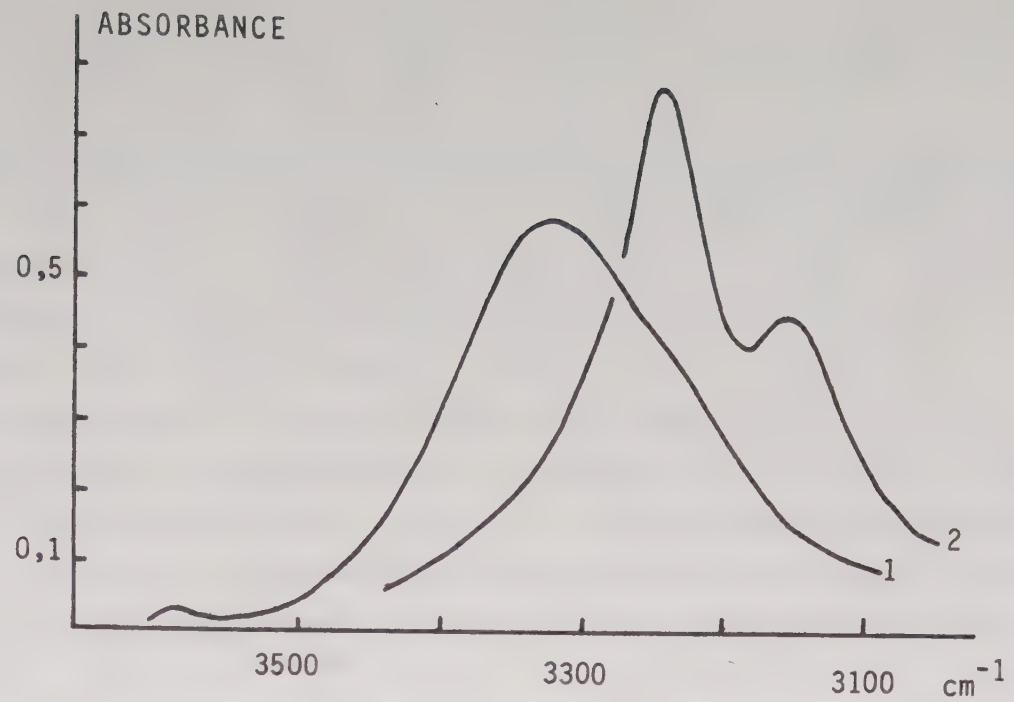


Figure VI.3. - *Comparaison des spectres de l'o-fluorophénol en solution dans le mélange de fréons à deux concentrations différentes :*
Courbe 1 : concentration : 0,027 M; cellule : 0,9 mm.
Courbe 2 : concentration : 0,137 M; cellule : 0,15 mm.
Température : -140°C.

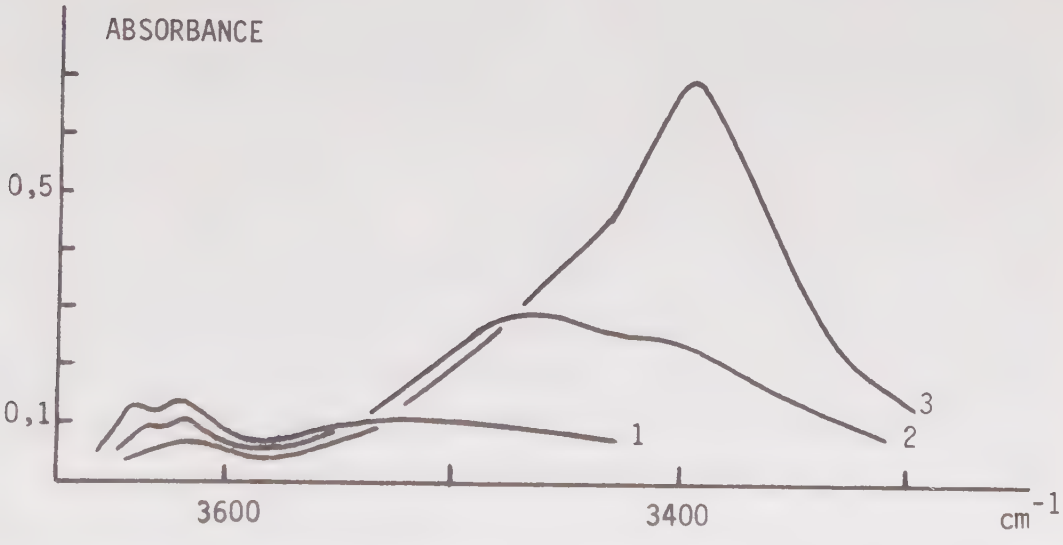
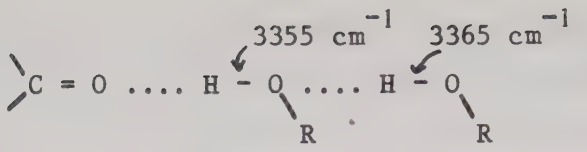
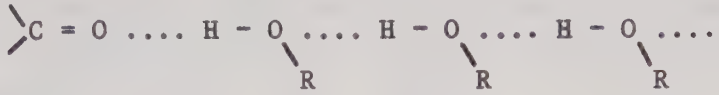


Figure VI.4. - *Spectres du triméthyl-2,3,4 pentanol-3 en solution 0,1M dans le mélange de fréons. Cellule : 0,2mm.*
T(°C) = +20(1); - 60(2); -100(3).



Le complexe 1:n se forme en augmentant encore la concentration en phénol dans le mélange de fréons (49) :



l'absorption correspondante est située à 3310 cm^{-1}, à -190°C. La cyclisation étant exclue du fait de la présence du carbonyle, on peut penser que cette dernière fréquence d'absorption correspond au polymère linéaire. L'abaissement de fréquence étant fonction de l'encombrement stérique (121), nous pouvons estimer que pour le diisopropyl-2,6 phénol et le diméthyl-2,6 phénol, le polymère absorbe à une fréquence inférieure à 3300 cm^{-1} et conclure que les multimères qui absorbent au-dessus de 3300 cm^{-1} sont de petits cycles à deux, trois ou quatre molécules.

Essayons maintenant d'identifier les différents oligomères sur les spectres. Pour tous les phénols apparaît à des températures intermédiaires, variables selon le composé, une bande aux environs de 3450-3500 cm^{-1}. On sait que c'est à 3481 cm^{-1} qu'a été située la bande du dimère du phénol (47,117). Pour l'o-fluorophénol à 25°C, il y a une absorption à 3465 cm^{-1}. Or Dale et Gramstad ont montré par RMN que ce composé en solution s'autoassocie uniquement sous forme de dimère à la température ambiante (95). La bande à 3465 cm^{-1} doit donc être attribuée au dimère. Pour l'o-chlorophénol et l'o-bromophénol le dimère apparaît vers 3450 cm^{-1} à plus basse température, -80°C et -100°C respectivement, du fait de la chélation. Pour le diisopropylphénol, c'est l'encombrement stérique qui freine l'autoassociation : la bande qui apparaît vers 3475 cm^{-1} à -100°C est la plus importante à -190°C lorsque ce composé est dissous dans le mélange de fréons : par comparaison avec les autres phénols on peut attribuer cette absorption au dimère.

Lorsque dans chaque cas, on continue à abaisser la température, apparaît le massif associé à une centaine de cm^{-1} plus bas, aux environs de 3350 cm^{-1}. Pour les molécules stériquement encombrées ou chélatées, telles que l'o-chlorophénol, l'o-bromophénol et le diisopropyl-2,6 phénol, la fréquence moyenne de ce massif varie peu et son profil est peu modifié

par abaissement de température, ce qui indique qu'il faut l'attribuer aux mêmes multimères à toute température. Le choix du trimère semble logique parce qu'il n'apparaît pas d'autre absorption entre ce massif et l'absorption du dimère. C'est en outre une forme d'autoassociation fréquemment proposée pour les phénols en solution. Pour les molécules moins encombrées telles que l'o-fluorophénol ou le phénol lui-même, on observe un important glissement de l'absorption à 3350 cm^{-1} vers les basses fréquences qui doit être interprété comme résultant principalement du raccourcissement de la distance O...O, un équilibre trimère-tétramère n'étant toutefois pas exclu. L'absence de bande libre à -190°C, et parfois dès -100°C (phénol), nous fait opter pour un trimère cyclique à ces températures. Il en est vraisemblablement de même aux températures plus élevées. Le massif infrarouge étant composé de deux bandes, le trimère cyclique ne peut pas être plan. Cette non planéité résulte sans doute du fait que le groupement OH reste dans le plan du cycle benzénique.

Pour les alcools l'autoassociation dépasse vraisemblablement le stade de la trimérisation. On peut l'affirmer dans le cas de l'isopropanol pour lequel on observe deux raies Raman et une bande infrarouge, alors qu'un trimère cyclique ne donne lieu qu'à deux vibrations. En outre pour un trimère cyclique plan la raie Raman qui correspond à la vibration la plus symétrique, est située à plus basse fréquence que la bande infrarouge. L'absorption unique pour le trimère mixte OH/OD est attendue à une position intermédiaire, donc plus basse en infrarouge. Or pour le cyclopentanol et l'hydroxyméthyl-2 cyclohexane on a observé que la dilution isotopique déplace la bande infrarouge vers les hautes fréquences.

Si l'hypothèse d'un trimère ne peut être retenue pour la température de l'azote liquide, elle peut être envisagée pour les températures intermédiaires. On sait qu'à 25°C, pour les alcools, le dimère est situé au-dessus de 3500 cm^{-1} : par exemple 3534 cm^{-1} pour le méthanol et 3510 cm^{-1} pour le triméthyl-2,3,4 pentanol-3 en solution dans CCl_4. La bande que nous observons à -40°C entre 3420 et 3460 cm^{-1} pour les alcools peut être attribuée au trimère. Cette absorption est toujours faible et son observation est généralement rendue difficile par la présence d'une bande due aux formes plus associées qui absorbent à fréquence inférieure. Pour le méthanol par exemple, ces bandes sont situées à 3420 et 3340 cm^{-1} (fig.IV.6.). L'absorption attribuable au trimère apparaît cependant assez

nettement sur le spectre du triméthyl-2,3,4 pentanol-3 vers 3460 cm^{-1} à -60°C (fig.VI.4.). L'autre absorption ne devient plus importante qu'à plus basse température : à - 100°C elle se situe à 3392 cm^{-1} puis se déplace ensuite jusqu'à atteindre 3350 cm^{-1} à -190°C. Cette dernière bande peut correspondre à un tétramère. Pour le méthanol à -40°C, nous attribuons alors l'absorption à 3420 cm^{-1} au trimère et celle à 3340 cm^{-1} au tétramère. Aux températures plus basses la bande unique dont la fréquence décroît linéairement en fonction de la température jusqu'à 3160 cm^{-1} peut correspondre au tétramère, qui subsiste alors jusqu'aux plus basses températures. L'exemple des éther-alcools montre en effet qu'un cycle à deux liaisons hydrogène peut être stable jusqu'à -190°C. Enfin, des calculs théoriques récents font apparaître que les polymères cycliques sont particulièrement stables (108).

VI.2.c. Conclusion

Il existe donc selon nous des petits multimères cycliques dans les solutions de phénols et d'alcools à la température de l'azote liquide. Lorsque la température augmente, une bande OH libre apparaît et on ne peut plus donc dire que tous les multimères sont cycliques. Mais on peut penser, en accord avec de nombreux auteurs, que la présence de petits multimères cycliques aux températures voisines de 298°K est encore probable, compte tenu de l'évolution des spectres en fonction de la température. Nous pouvons également nous appuyer sur des considérations de dynamique moléculaire, comme celles qui ont été développées par Eisenberg et Kauzmann dans une discussion sur la structure de l'eau liquide (122). Ces auteurs admettent en effet que les molécules effectuent, d'une part,des oscillations autour d'une position d'équilibre et,d'autre part, des transitions d'une position d'équilibre à une autre. Ils définissent une durée moyenne de vibration τ_V et une durée de vie moyenne τ_D d'une molécule dans la position d'équilibre. La valeur de τ_D dépend fortement de la température et peut devenir très grande aux basses températures facilitant ainsi l'observation des positions d'équilibre des molécules. La structure en petits multimères cycliques, mise en évidence à la température de l'azote liquide, constituerait une position d'équilibre pour les molécules d'alcools et de phénols en solution. Lorsque la température augmente,les déplacements moléculaires s'accélèrent et à la limite leur fréquence se rapproche des fréquences de vibration. L'apparition de la bande libre peut donc être interprétée comme résultant de la transition d'une molécule d'alcool entre deux états d'équilibre définis par des structures cycliques.

CHAPITRE VII

RETOUR SUR L'ANHARMONICITE

Le couplage des vibrateurs OH à l'intérieur du multimère d'alcool et la structure cyclique de ce multimère rendent le problème de l'anharmonicité extrêmement complexe.

En effet, on ne peut plus se placer dans l'approximation du vibrateur diatomique et on doit écrire le terme spectral en tenant compte non seulement de plusieurs constantes d'anharmonicité X_{ii} mais aussi des constantes de couplage anharmoniques X_{ij} qui traduisent la dépendance des vibrations de valence entr'elles. De plus, du fait de la structure cyclique du multimère, il y a des vibrations doublement dégénérées et l'utilisation d'une troisième constante d'anharmonicité g_{ij} est nécessaire (123). Le calcul de perturbation du second ordre permet d'écrire le terme spectral sous la forme (123) :

$$G = \sum_i \omega_i (v_i + \frac{d_i}{2}) + \sum_i \sum_{j>i} X_{ij} (v_i + \frac{d_i}{2})(v_j + \frac{d_j}{2}) + \sum_i \sum_{j>i} g_{ij} l_i l_j$$

où $d_i = 1$ ou 2 suivant que i se réfère à une vibration non dégénérée ou doublement dégénérée, le nombre quantique $l_i (l_i = v_i, v_{i-1}, \ldots 1 \text{ ou } 0)$ est relié au moment angulaire des vibrations dégénérées de la molécule (123).

Pour calculer le coefficient d'anharmonicité X_{ii} et le comparer à celui du vibrateur OH libre ($X = 80\ cm^{-1}$), il est nécessaire de se placer dans le cas où le vibrateur OH est isolé dans un multimère ...OD...OH...OD..., ce qui est réalisé dans les expériences de dilution isotopique. Le couplage est alors détruit et on peut considérer que l'approximation du vibrateur diatomique est encore valable. Les cas les plus favorables sont ceux des triméthyl-2,2,4 et triméthyl-2,3,4 pentanol-3 pour lesquels $\nu_{02}(OH)$ n'interfère pas avec $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$. On trouve alors que $X = 138\ cm^{-1}$. Pour les autres alcools la bande attribuable à $\nu_{02}(OH)$ est trop proche de $\{\nu_{01}(OH) + \nu CH\}$ pour que l'on puisse les séparer.

Pour les multimères d'alcools et de phénols ...O-O...O-H..., le calcul des diverses constantes d'anharmonicité n'est pas possible parce qu'on ne dispose pas de données expérimentales en nombre suffisant.

Dans le cas des dimères des éther-alcools pour lesquels les vibrateurs O-H ne sont pas directement liés, on peut penser que les constantes de couplage X_{ij} sont faibles. En les négligeant nous nous ramenons aussi à l'approximation du vibrateur diatomique. Les valeurs des constantes d'anharmonicité calculées dans cette approximation sont données dans le tableau suivant :

Composé	$\nu_{01}(cm^{-1})$	$\nu_{02}(cm^{-1})$	$X(cm^{-1})$
hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne	3405	6560	125
	3340	6425(★)	128
hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne	3358	6450	133
méthoxy-2 éthanol-1	3408	6575	121
hydroxy-3 tétrahydrofuranne	3325	-	-

(★) détermination peu précise

C O N C L U S I O N

Le but de ces recherches était d'étudier par spectroscopie infrarouge l'autoassociation d'éther-alcools cycliques et linéaires.

Pour mener à bien ce travail nous avons d'abord approfondi l'étude spectroscopique de l'autoassociation des phénols et des alcools, par une technique qui fait appel à des solvants utilisables jusqu'à -190°C. Nous avons déduit de cette étude des caractéristiques spectrales des multimères $(\ldots \underset{R}{O} - H \ldots \underset{R}{O} - H \ldots)_n$ dans les régions de vibration de valence $\nu_{O1}(OH)$ et $\nu_{O2}(OH)$. En travaillant à des températures aussi basses que celle de l'azote liquide, nous démontrons que le large massif d'absorption infrarouge correspondant aux transitions fondamentales des vibrateurs OH des phénols autoassociés en solution est composé, en réalité, de deux bandes. Nous proposons d'expliquer l'existence de ces deux bandes par un couplage entre vibrateurs OH voisins dans les multimères.

Les alcools ont aussi été étudiés à la température de -190°C. Nous montrons que l'une des deux bandes d'absorption observées en première harmonique, attribuée primitivement à une transition simultanée, doit être considérée comme la combinaison de deux vibrations résultant du couplage entre vibrateurs OH voisins. Le spectre infrarouge seul dans la région des transitions fondamentales ne permet pas de mettre ce couplage en évidence. Mais la comparaison des spectres infrarouge et Raman, dans la région $\nu_{O1}(OH)$, dans le cas de l'isopropanol, permet de voir que trois vibrations résultent en fait de ce couplage : l'une active en infrarouge et les deux autres en Raman.

L'abaissement progressif de la température de solutions d'éther-alcools nous a permis tout d'abord de suivre la disparition des formes chélatées monomères qui existent à 20°C. A la température de l'azote liquide on observe uniquement les formes autoassociées. Le méthoxy-3 butanol-1, le méthoxy-4 butanol-1 et le méthoxy-5 pentanol-1 s'autoassocient sous forme de multimères de type $(\ldots \underset{R}{O} - H \ldots \underset{R}{O} - H \ldots)_n$ que les

caractéristiques spectrales définies auparavant permettent d'identifier.

Pour l'hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne et l'hydroxyméthyl-2 tétrahydrofuranne, nous montrons que les spectres infrarouges à -190°C s'interprètent par la présence en solution de dimères cycliques formés par l'établissement de deux ponts d'hydrogène non équivalents entre le groupe hydroxyle d'une molécule et la fonction éther-oxyde de l'autre. Quant au méthoxy-2 éthanol et à l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne, ils peuvent exister en solution sous formes de dimères cycliques ou de multimères $(\ldots \underset{R}{O} - H \ldots \underset{R}{O} - H \ldots)_n$ suivant les conditions de concentration et de milieu.

L'intérêt de l'utilisation du fréon 114 B_2 ($C_2Br_2F_4$) dans l'étude de l'autoassociation a été mis en évidence. Ce solvant retarde la formation des liaisons hydrogène ...O - H ... O - H ..., vraisemblablement par suite d'une interaction par transfert de charge entre un atome de brome et l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle. Ainsi, pour le méthoxy-2 éthanol et l'hydroxy-3 tétrahydrofuranne, l'emploi du fréon 114 B_2 permet de limiter l'autoassociation au dimère cyclique pour les solutions suffisamment diluées. Il en est de même pour le diisopropyl-2,6 phénol.

Nous avons discuté aussi la structure des formes associées des alcools et des phénols en solution, qui pose encore de nombreux problèmes. Les spectres infrarouges des solutions alcooliques ou phénoliques à basse température sont compatibles avec l'existence de petits multimères cycliques à trois ou quatre éléments. Les hypothèses que de nombreux auteurs ont introduites pour rendre compte de mesures de grandeurs macroscopiques, telles que les moments dipolaires, les constantes diélectriques ou les grandeurs thermodynamiques, sont ainsi confortées par la spectroscopie infrarouge qui, rappelons-le, permet d'observer des complexes d'assez courte durée de vie.

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les spectres infrarouges dans la région ν_{01}(OH) ont été enregistrés avec des spectromètres Perkin-Elmer, modèles 621 (laboratoire de Spectroscopie, Université de Montréal) et 225 (laboratoire de Spectrochimie Moléculaire, Université de Bretagne Occidentale, Brest). Les spectromètres ont été étalonnés à l'aide des spectres de référence des molécules HCl, CH_4, NH_3 et H_2O à l'état gazeux. La précision de lecture est au mieux de ± 2 cm^{-1}; elle est de ± 5 cm^{-1} pour les bandes les plus larges à basse température. Les spectres de la première harmonique ont été enregistrés sur un spectromètre Cary modèle 17 (laboratoire de Spectroscopie, Université de Montréal), étalonné à l'aide des raies d'émission d'une lampe à vapeur de mercure. La précision varie selon la largeur des bandes de ± 5 à ± 20 cm^{-1}.

Deux types de cellules ont été utilisées pour les mesures à température variable jusqu'à -190°C. Pour les mesures dans la région ν_{01}(OH) nous avons réalisé un montage réalisé au Laboratoire de Spectroscopie de l'Université de Montréal, à partir du principe bien connu de pompage d'azote liquide. Le corps de cellule est en contact avec un enroulement en tube de cuivre, prolongé par deux tubes à vide : l'un plonge dans l'azote liquide, l'autre est relié au système de pompage. Une vanne à débit réglable commandée par un dispositif comprenant un appareil enregistreur et un système Electro-O-Line Honeywell, permet de réguler la température automatiquement. Les faces sont en AgCl ou AgBr et les parcours optiques varient de 0,15 à 1,55 mm. Pour la région ν_{02}(OH) les cellules, plus longues (3 et 8,5 cm) sont directement refroidies par un bain réfrigérant. Les fenêtres de ces cellules sont en quartz. Dans les deux cas les cellules sont placées dans une enceinte sous vide. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan dont l'extrémité est fixée sur une des fenêtres de la cellule, ou plongée directement dans le bain réfrigérant.

Les solvants fréon 11 (CCl_3F), fréon 114B$_2$ ($C_2Br_2F_4$)(provenance: Du Pont de Nemours), méthyl cyclohexane (provenance: Phillips Petroleum) ont été distillés et conservés sur anhydride phosphorique. Les solutions ont été préparées dans une boîte à gants desséchée par de l'anhydride phosphorique et maintenue sous circulation d'azote; le remplissage des cellules a été effectué dans les mêmes conditions. Les concentrations données dans les légendes des figures sont relatives aux solutions à 20°C.

La plupart des produits sont d'origine commerciale (Aldrich, Fisher, Fluka) sauf le méthoxy-4 butanol-1 et le méthoxy-5 pentanol-1 que nous avons préparés selon une méthode décrite par Pummerer et Schonamsgruber (Ber.,1939,72,1838). Ils ont été distillés sur une colonne à bande tournante "Normag", de un mètre de longueur utile, et conservés sur du tamis moléculaire.

Le phénol C_6D_5OH, l'o-chlorophénol $Cl\text{-}C_6H_4\text{-}OD$ et le méthanol CD_3OH ont été fournis par "Merck, Sharp and Dohme of Canada Ltd", et utilisés tels quels. Les autres échantillons qui ont servi aux expériences de dilution isotopique ont été obtenus par échange entre le composé OH et l'eau lourde D_2O ; les taux de dilution isotopique OH/OD déterminés par spectroscopie infrarouge varient, selon les cas, de 5/95 à 15/85 en concentration.

BIBLIOGRAPHIE

1. G.C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN, "The hydrogen bond", W.H. Freman and Co, San Francisco and London,1960.
2. D. HADZI et W.H. THOMPSON, "Hydrogen bonding", the Pergamon Press,London,1959.
3. S.N. VINOGRADOV et R.H. LINNEL, "Hydrogen bonding", Van Nostrand Rhemhold Co, New-York,1971.
4. N.D. SOKOLOV, Ann.Chim.Paris,1965,10,497.
5. S. BRATOZ, Fondements théoriques sur les actions intermoléculaires, p.29, Edition du CNRS, Paris,1966.
6. M. COUZI et P.V. HUONG, Spectrochim.Acta,1970,26A,49.
7. P.V. HUONG, M. PERROT et G. TURREL, J.Mol.Spectry.,1968,28,341.
8. S. DETONI, D. HADZI et M. JURANJI, Spectrochim.Acta,1974,30A,249.
9. W. LUTTKE et R. MECKE, Z.Electrochem.,1949,53,241.
10. R. MECKE, Discussions Faraday Soc.,1950,9,161.
11. A. BURNEAU et J. CORSET, Can.J.Chem.,1973,51,2059.
12. J. ROSSARIE , J.C. LAVALLEY et R. ROMANET, C.R.Acad.Sci.Paris,1971,273B,185.
13. C. SANDORFY, Can.J.Spectry.,1972,17,24.
14. G. DUROCHER et C. SANDORFY, J.Mol.Spectry.,1966,20,410;1967,22,347.
15. M. ASSELIN, G. BELANGER et C. SANDORFY, J.Mol.Spectry.,1969,30,96.
16. M. ASSELIN et C. SANDORFY, J.Chem.Phys.,1970,52,6130.
17. M. ASSELIN et C. SANDORFY, J.Mol.Structure,1971,8,145.
18. C. BOURDERON, J.J. PERON et C. SANDORFY, J.Phys.Chem.,1972,76,864;1972,76,869.
19. C. BOURDERON et C. SANDORFY, J.Chem.Phys.,1973,59,2527.
20. A. PLANCKAERT et C. SANDORFY, Can.J.Chem.,1972,50,296.
21. M.C. BERNARD-HOUPLAIN et C. SANDORFY, J.Chem.Phys.,1972,56,3412.
22. M.C. BERNARD-HOUPLAIN, G. BELANGER et C. SANDORFY, J.Chem.Phys.,1972,57,530.
23. M.C. BERNARD-HOUPLAIN et C. SANDORFY, Can.J.Chem.,1973,51,1075;1973,51,3640.
24. R. BICA DE ALENCASTRO et C. SANDORFY, Can.J.Chem.,1973,51,1443;1972,50,3594.
25. H. MORITA et S. NAGAKURA, J.Mol.Spectry.,1974,49,401.
26. T. DI PAOLO, C. BOURDERON et C. SANDORFY, Can.J.Chem.,1972,50,3161.
27. H. MORITA et S. NAGAKURA, J.Mol.Spectry.,1972,41,54.

28. M.C. BERNARD-HOUPLAIN, Thèse Ph. D, MONTREAL,1972.
29. D.J. MORANTZ et M.S. WAITE, Spectrochim.Acta,1971,27A,1133.
30. C.L. BELL et G.M. BARROW, J.Chem.Phys.,1959,31,300.
31. C. BOIS, Acta Cryst.,1973,B29,1011.
32. H. GILLIER-PANDRAUD, Bull.Soc.Chim.France,1967,1988.
33. A. NEUMAN et H. GILLIER-PANDRAUD, Acta.Cryst.,1973,B29,1017.
34. B.I. STEPANOV, Nature,London,1946,157,808.
35. J.C. LASSEGUES, Thèse de Doctorat ès-sciences, Bordeaux I,1973.
36. J.C. LASSEGUES et P.V. HUONG, Chem.Phys.Lett.,1972,17,444.
37. R.J. JAKOBSEN et J.W. BRASCH, Spectrochim.Acta,1965,21,1753.
38. C. SANDORFY dans G. ZUNDEL, P. SCHUSTER et C. SANDORFY, "Recent Progress in Hydrogen Bonds", North Holland Company,sous presse.
39. J.W. BRASCH, R.J. JAKOBSEN, W.G. FATELEY et N.T. Mc DEVITT, Spectrochim. Acta,1968,24A,203.
40. A.B. DEMPSTER et G. ZERBI, J.Chem.Phys.,1971,54,3600.
41. L.C. BRUNEL et M. PEYRON, J.Chim.Phys.,1966,63,181.
42. J.S. KITTELBERGER et D.F. HORNIG, J.Chem.Phys.,1967,46,3099.
43. M. FALK et E. WHALLEY, J.Chem.Phys.,1961,34,1554.
44. R.J. JAKOBSEN, J.W. BRASCH et Y. MIKAWA, J.Mol.Structure,1968,1,309.
45. Y. MIKAWA, J.W. BRASCH et R.J. JAKOBSEN, Spectrochim.Acta,1971,27A,529.
46. J.W. BRASCH, Y. MIKAWA et R.J. JAKOBSEN, XIII Colloquium Spectroscopicum Internationale Ottawa,1967,p.147, Ed. Adam Higler Ltd,London,1968.
47. T.S.S.R. MURTY, Can.J.Chem.,1970,48,184.
48. K. SAKANO, S.L. ROCK et R.M. HAMMAKER, Spectrochim.Acta,1969,25A,1195.
49. C. BOURDERON, Can.J.Chem.,1972,50,1199.
50. N. PUTMAN, J.Chem.Soc.,1960,486.
51. G.A. NIKIFOROV, V.V. ERSHOV, Russian Chem.Rev.,1970,39,644.
52. B. SOMERS et H. GUTOWSKY, J.Amer.Chem.Soc.,1963,85,3065.
53. K. SZCZEPANIAK et M. FALK, Spectrochim.Acta,1970,26A,883.
54. M. COUZI et P.V. HUONG, Spectrochim.Acta,1970,26A,49.
55. M.C. BERNARD-HOUPLAIN, C. BOURDERON, J.J. PERON et C. SANDORFY, Chem.Phys.Letters,1971,11,149.
56. M.C. BERNARD-HOUPLAIN, G. BELANGER et C. SANDORFY, J.Chem.Phys.,1972,57,530.
57. T. DI PAOLO, Thèse Ph.D.,MONTREAL,1974.
58. P. GROTH et O. HASSEL, Acta Chem.Scand.,1964,18,402.
59. B. DESBAT, Thèse docteur-ingénieur,BORDEAUX,I,1973.
60. M. TAILLANDIER, J. TOCHON et E. TAILLANDIER,J.Mol.Structure,1971,10,471.

61. T. DI PAOLO et C. SANDORFY, J.Med.Chem.,1974,17,809.
62. W.C. PIERCE et D.P. MAC MILLAN, J.Amer.Chem.Soc.,1938,60,779.
63. G. VOIGTLAENDER-TETZNER, Naturwissenschaften,1955,42,95.
64. C. PERCHARD et J.P. PERCHARD, Chem.Phys.Lett.,1974,27,445.
65. M. COUZI et P.V. HUONG, J.Chim.Phys.,1969,66,1309.
66. F.N. HOOGE et J.A.A. KETELAAR, Physica,1957,XXIII,423.
67. B. VODAR, Spectrochim.Acta,1959,14,213.
68. B. VODAR et H. VU, J.Quant.Spectr.Rad.Transfer.,1963,3,397.
69. J.A.A. KETELAAR et F.N. HOOGE, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas,1957,76,529.
70. S. BADILESCU, Revue Roum.Chimie,1970,15,1931.
71. J. BARTSCH et V. PREY, Liebiegs Ann.Chem.,1968,717,198.
72. S.A. BARKER, J.S. BRIMACOMBE, A.B. FOSTER, D.H. WHIFFEN et G. ZWEIFEL, Tetrahedron,1959,7,10.
73. W.W. ZAJAC Jr., F. SWEET et R.K. BROWN, Can.J.Chem.,1968,46,21.
74. A.B. FOSTER, A.H. HAINES et M. STACEY, Tetrahedron,1961,16,177.
75. L.P. KUHN et R.A. WIRES, J.Amer.Chem.Soc.,1964,86 2161.
76. A. NOVAK, Structure and bonding,1974,18,177.
77. S. BRATOS, J.Chem.Phys., sous presse, cité par A. NOVAK (78).
78. A. NOVAK, Thèse de Doctorat-ès-Sciences, Université de Paris VI, 1975.
79. M. HAURIE et A. NOVAK, J.Chim.Phys.,1965,62,146.
80. J.G. DUBOUDIN, P. PINEAU et J. VALADE, Bull.Soc.Chim.France,1973,2809.
81. K. HOOGSTEEN, "Molecular associations in biology", p.21, édité par B. PULLMANN, Academic Press, New-York,London,1968.
82. B.R. PENFOLD, Acta Cryst.,1953,6,707.
83. L.J. BELLAMY et P.E. ROGASCH, Proc.Roy.Soc.(London),1960,A257,98.
84. C.G. SWAIN et J.F. BROWN Jr., J.Amer.Chem.Soc.,1952,74,2538.
85. C. QUIVORON et J. NEEL, J.Chim.Phys.,1966,63,1210.
86. D.A. IBBITSON et L.F. MOORE, J.Chem.Soc.(B),1967,76.
87. T. CLERBAUX et T. ZEEGERS-HUYSKENS, Bull.Soc.chim.Belges,1966,75,366.
88. C. BROT, J.Chim.Phys.,1964,61,139.
89. J. MALECKI et Z. DOPIERALA, Acta Phys.Polonica,1969,XXXVI,385-401-409.
90. L. RACZY, E. CONSTANT et A. LEBRUN, J.Chim.Phys.,1967,64,1180.
91. P. BORDEWIJK, M. KUNST et A. RIPP., J.Phys.Chem.,1973,77,548.
92. M. SAUNDERS et J.B. HYNE, J.Chem.Phys.,1958,29,1319.
93. J. AHLF et D. PLATTHAUS, Ber.Bunsenges.Phys.chem.,1970,74,204.
94. V.S. GRIFFITHS et G. SOCRATES, J.Mol.Spectry.,1966,21,302.
95. A.J. DALE et T. GRAMSTAD, Spectrochim.Acta,1972,28A,639.

96. D. BARON et N. LUMBROSO-BADER, J.chim.Phys.,1969,66,1927;1972,69,1069; 1972,69,1076.

97.a- J. BIAIS, B. LEMANCEAU et C. LUSSAN, J.Chim.Phys.,1967,64,1019-1030.

b- J. BIAIS, J. DOS SANTOS et B. LEMANCEAU, J.Chim.Phys.,1970,67,806.

98. W.B. DIXON, J.phys.Chem.,1970,74,1396.

99. W. STOREK et H. KRIEGSMANN, Berichte Bunsenges.Phys.Chem.,1968,72,706.

100. C. DUBOC, Spectrochim.Acta,1974,30A,431;1974,30A,441.

101. A.N. FLETCHER et C.A. HELLER, J.Phys.Chem.,1967,71,3742.

102. J. DOS SANTOS, J. BIAIS et P. PINEAU, J.Chim.Phys.,1970,67,814.

103. J. DOS SANTOS, F. CRUEGE et P. PINEAU, J.Chim.Phys.,1970,67,826.

104. H.C. VANESS, J. VAN WINKLE, H.H. RICHTOL et H.B. HOLLINGER, J.Phys.Chem., 1967,71,1483.

105. E. NEAU et A. PENELOUX, J.Chim.Phys.,1972,69,1322.

106. J. TACK et P. HUYSKENS, J.Chim.Phys.,1974,71,1231.

107. J. DEL BENE et J.A. POPLE, J.Chem.Phys.,1970,52,4858.

108. P.A. KOLLMAN et L.C. ALLEN, Chem.Reviews,1972,72,283.

109. P.V. HUONG et M. COUZI, J.Chim.Phys.,1970,67,1994.

110. T. GRAMSTAD, Acta Chem.Scand.,1962,16,807.

111. E.R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER, J.Chem.Phys.,1955,23,1099.

112. W.C. COBURN et E. GRUNWALD, J.Amer.Chem.Soc.,1958,80,1318.

113. U. LIDDEL et E.D. BECKER, Spectrochim.Acta,1957,10,70.

114. W. MASSCHELEIN, Spectrochim.Acta,1962,18,1557.

115. J. DOS SANTOS, P. PINEAU et M.L. JOSIEN, J.Chim.Phys.,1965,62,628.

116. F.A. SMITH et E.C. CREITZ, J.Res.Nation.Bur.Stand.,1951,46,145.

117. L.J. BELLAMY et R.J. PACE, Spectrochim.Acta,1966,22,525.

118. M. VAN THIEL, E.D. BECKER et G.C. PIMENTEL, J.Chem.Phys.,1957,27,95.

119. A.J. BARNES et H.E. HALLAM, Trans.Faraday Soc.,1970,66,1920.

120. R.G. INSKEEP, J.R. KELLIHER, P.E. McMAHON et B.G. SOMERS, J.Chem.Phys., 1958,28,1033.

121. S. SINGH et C.N.R. RAO, J.Amer.Chem.Soc.,1966,88,2142.

122. D. EISENBERG et W. KAUZMANN, The Structure and Properties of Water, Oxford University Press,London,1969.

123. G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure,II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules,D. Van Nostrand Company Inc., New-York,London,Toronto,1962.

Vu

Le Président du Jury :

Mr P. SAUMAGNE

Vu

Le Directeur

de l'UER Sciences

Exactes et Naturelles :

Mr P. SAUMAGNE

Vu et permis d'imprimer

BREST le avril 1975,

Le Président de l'Université

de Bretagne Occidentale :

Mr J. QUERRE